

SÉRIE A n° 1583

N° D'ORDRE :

2449

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN BOUCHARD

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA FLUORESCENCE DES
SOLUTIONS.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le octobre 1935 devant la Commission d'examen

13 NOV 1935

MM. JEAN PERRIN . . . Président.

G. URBAIN. . . .

FRANCIS PERRIN . . .

} Examinateurs.

PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551625_0027

SÉRIE A N° 1583

N° D'ORDRE :

2449

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN BOUCHARD

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA FLUORESCENCE DES
SOLUTIONS.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le octobre **1935** devant la Commission d'examen

MM. JEAN PERRIN *Président.*

G. URBAIN.

FRANCIS PERRIN } *Examineurs.*

PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, *Professeur Physique du Globe.*

<i>Professeurs honoraires...</i>	{	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.	AUGER.
		H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
		A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
		A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
		Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
		Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
				MOUTON.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T	Chimie biologique.	G. BRUHAT.....	Physique.
M. CAULLERY.....	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	E. DARMOIS.....	Physique.
G. URBAIN.....	T	Chimie générale.	A. DERIERNE.....	T Radioactivité.
Émile BOREL.....	T	Calcul des probabilités. et Physique mathématique.	A. DUFOUR.....	T Physique.
Jean PERRIN.....	T	Chimie physique.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
H. ABRAHAM.....	T	Physique.	A. GUILLIERMOND..	T Botanique.
E. CARTAN.....	T	Géométrie supérieure.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
M. MOLLIARD.....	T	Physiologie végétale.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie
L. LAPICQUE.....	T	Physiologie générale.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
E. VESSIOT.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
A. COTTON.....	T	Recherches physiques.	Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.
J. DRACH.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
Charles FABRY.....	T	Enseignement de Physique.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
Charles PÉREZ.....	T	Zoologie.	M. FRÉCHET.....	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Léon BERTRAND...	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	E. ESCLANGON.....	T Astronomie.
P. PORTIER.....	T	Physiologie comparée.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
E. RABAUD.....	T	Biologie expérimentale.	H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
M. GUICHARD.....		Chimie minérale.	Foch.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Paul MONTEL.....	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	PAUTHENIER.....	Physique.
P. WINTREBERT...	T	Anatomie et histologie comparées.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
L. BLARINGHEM...	T	Botanique.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
O. DUBOSCQ.....	T	Biologie maritime.	P. JOB.....	Chimie générale.
G. JULIA.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.	PRENANT.....	Zoologie.
A. MICHEL-LÉVY...		Pétrographie.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
H. BÉNARD.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	BOHN.....	Zoologie.
A. DENJOY.....	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	COMBES.....	Botanique.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.	GARNIER.....	Calcul différentiel.
Eugène BLOCH.....	T	Physique théorique et physique céleste.	PÉRÈS.....	Mécanique des fluides.
			HACKSPILL.....	Chimie.
			LAUGIER.....	Physiologie générale.
			TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
			M. CURIE.....	Physique.
			G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
			CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
			GAULT.....	Chimie.
			CROZE.....	Physique.
			DUPONT.....	T Théories chimiques.
			LANQUINE.....	Géologie.
			VALIRON.....	Mathématiques générales.

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR JEAN PERRIN
Membre de l'Institut

*En hommage de respectueuse
reconnaissance.*

A MONSIEUR LE PROFESSEUR BOUTARIC

*En témoignage de vive gratitude
pour les conseils et les encourage-
ments qu'il a bien voulu nous
donner au cours de ce travail.*

Contribution à l'étude de la fluorescence des solutions

INTRODUCTION

§ 1. **Définition de la fluorescence.** — Certains milieux matériels exposés à un rayonnement convenable deviennent des sources lumineuses. En dehors de réflexions ou de diffusions dues aux défauts d'homogénéité, on constate l'existence d'une émission secondaire de lumière appelée *photoluminescence*.

Dans certains cas le corps peut rester luminescent pendant un temps appréciable après la cessation de l'éclairement. L'émission secondaire dont l'intensité décroît plus ou moins rapidement avec le temps est appelée *phosphorescence*. On donne le nom de *fluorescence* aux photoluminescences qui cessent pratiquement avec l'excitation lumineuse qui les provoque.

Il est d'ailleurs difficile de séparer sans arbitraire les photoluminescences en fluorescences et phosphorescences d'après la seule valeur de leurs durées de persistance.

L'expérience montre qu'à partir du moment où l'on supprime l'excitation lumineuse, l'intensité $\mathfrak{I}$ de la lumière émise diminue généralement suivant une loi exponentielle :

$$(1) \quad \mathfrak{I} = \mathfrak{I}_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

La quantité τ appelée durée moyenne d'émission a pu être déterminée directement pour un grand nombre de photoluminescences [³, ²³, ²⁴, ³⁷, ³⁸, ³⁹](^{*}). Les résultats restèrent longtemps négatifs dans le cas des solutions fluorescentes.

Récemment Francis PERRIN [²²] a pu calculer la persistance d'émission des solutions de matières colorantes et de différentes substances organiques fluorescentes à partir de l'évaluation du taux de polarisation des lumières réémises. A peu près vers la même époque, GAVIOLA [¹⁰] a mis au point une méthode directe de mesure des durées d'émission aussi brèves, de 10^{-7} à 10^{-9} seconde, en utilisant le phénomène de Kerr et la méthode d'éclairement instantané d'ABRAHAM et LEMOINE [¹]. Les valeurs obtenues sont en très bon accord avec celles qu'a indiquées Francis PERRIN.

La distinction entre phosphorescence et fluorescence doit cependant être conservée. Mais Jean PERRIN a montré que la différence essentielle apparaît quand on considère l'influence de la température sur la durée d'émission. Dans le cas des phosphorescences typiques, celle du sulfure de zinc calciné avec une trace de cuivre, éclairé par une lumière bleue par exemple, la durée d'émission

(^{*}) Les numéros entre crochets renvoient à l'index bibliographique.

augmente indéfiniment quand on abaisse la température. Au contraire la durée d'émission des fluorescences usuelles reste inappréciable directement, même aux très basses températures (pour la fluorescence verte d'une solution d'uranine par exemple) ou tend vers une limite (notamment pour la fluorescence des sels d'uranyle, comme l'ont établi les recherches de Francis PERRIN et R. DELORME [24]).

Les phénomènes présentés par les phosphorescences quand l'énergie thermique disponible diminue indiquent que le rayonnement n'est pas émis spontanément mais que cette émission doit être consécutive à un emprunt d'énergie au milieu. Seules les fluorescences correspondent à une émission *spontanée* depuis l'instant d'excitation. C'est cette spontanéité de la réémission qui doit être considérée comme le caractère essentiel des fluorescences et sa persistance apparaît comme la durée même d'un phénomène d'émission lumineuse.

§ 2. Caractères généraux des fluorescences. — La fluorescence est toujours consécutive à une absorption des rayons lumineux excitateurs. Cette loi fondamentale établie par les premières recherches de HERSCHEL [11], de BREWSTER [6] et de STOKES [29, 30, 31] sur la fluorescence peut être considérée comme une conséquence du principe de la conservation de l'énergie.

Il résulte de cette loi que la fluorescence est toujours un phénomène sélectif. Pour une substance donnée, seules certaines radiations — celles qui sont absorbées — sont susceptibles de provoquer la luminescence tandis que les autres sont complètement inactives.

Au point de vue de l'émission, il existe deux types principaux de fluorescences : 1) les *résonances optiques* observées dans les gaz monoatomiques (vapeurs métalliques) qui consistent en une réémission intense d'une lumière monochromatique rigoureusement déterminée, excitée par une radiation identique ; 2) les *fluorescences avec changement de fréquence*, ou fluorescences proprement dites, dans lesquelles la composition spectrale de la lumière de fluorescence est caractéristique de la substance et comprend notamment des radiations non représentées dans le spectre de la lumière incidente. A l'exception du cas des fluorescences observées dans les vapeurs moléculaires excitées par une radiation monochromatique (raie très fine) la composition spectrale de la lumière de fluorescence est indépendante de la nature des radiations excitatrices.

§ 3. — Stokes pensait que la longueur d'onde du rayonnement de luminescence devait être supérieure à la longueur d'onde de la radiation excitatrice. De nombreuses recherches [13], et particulièrement celles de NICHOLS et MERRIT [19], de WOOD [41], et de JABLONSKI [12], sur le spectre de la lumière de fluorescence ont montré que, dans bien des cas, la loi de Stokes ne se vérifiait pas.

Par exemple, les solutions de matières colorantes que nous étudierons ici présentent une bande d'absorption intense pour les radiations dont les longueurs d'onde sont comprises dans un intervalle de 200 angströms environ ; le spectre de fluorescence s'étend de façon continue sur un intervalle comparable. La bande d'absorption est toujours assez nettement délimitée du côté des grandes lon-

guez d'onde et dégradée au contraire vers les petites. La bande d'émission dont la longueur d'onde moyenne est plus grande, quoique généralement assez voisine de la bande d'absorption est au contraire nettement délimitée du côté des petites longueurs d'onde. Enfin les deux bandes empiètent plus ou moins l'une sur l'autre. On comprend ainsi qu'une partie de la lumière de fluorescence puisse avoir une fréquence plus élevée que la lumière excitatrice, contrairement à la règle de Stokes, si la radiation excitatrice est comprise dans les valeurs communes aux deux spectres (*).

Wood [39] a montré que l'importance de ce phénomène augmente quand on élève la température. L'étalement des bandes spectrales est d'ailleurs d'autant plus prononcé que la température est plus élevée. Au contraire à très basse température les deux bandes seraient simplement contiguës. Cette remarque permet d'imaginer que l'énergie correspondant à l'augmentation de fréquence de la radiation réémise par rapport à celle de la radiation excitatrice puisse être empruntée à l'énergie thermique du milieu.

§ 4. Interprétation des fluorescences — La fluorescence ne semble pas être la conséquence d'une modification durable du milieu, modification qui serait provoquée par l'excitation lumineuse. Si elle apparaît souvent liée à une réaction photochimique, cette association n'est pas essentielle. La plupart des fluorescences peuvent être excitées avec intensité pendant des temps extrêmement longs sans que la substance fluorescente s'épuise ou se transforme par modification chimique [2, 15, 18].

Jean PERRIN [25, 27] a proposé une théorie de la fluorescence des solutions avant que l'on ait étudié en détail les vapeurs fluorescentes qui mettent en jeu des phénomènes moins complexes. Avant d'exposer cette théorie, il nous paraît utile de rappeler brièvement les caractères généraux des photoluminescences les plus simples et leur interprétation. De telles considérations conduisent naturellement à la conception quantique de la fluorescence qui associe l'absorption et la réémission de la lumière à des transformations discontinues des molécules entre deux états définis, d'énergies internes différentes. Cette conception qui avait été développée tout d'abord par Jean PERRIN, en relation avec la photochimie, se trouve ainsi raccordée aux autres branches de la théorie des quanta issues de la spectroscopie et de l'étude de la structure des atomes.

§ 5. Résonances optiques — On a pu développer une théorie électromagnétique continue des résonances optiques en admettant l'existence, dans chaque atome d'une vapeur fluorescente, d'un oscillateur électrique très peu amorti. Un tel oscillateur, soumis à des ondes électromagnétiques de fréquence très différente de sa fréquence propre prend un mouvement d'oscillation forcée de faible amplitude et presque exactement en phase (ou en opposition de phase)

(*) La loi de Stokes est conservée aujourd'hui sous la forme suivante : le maximum d'absorption des radiations excitant la luminescence correspond toujours à une longueur d'onde inférieure à celle du maximum d'émission.

avec les ondes incidentes. Ces oscillations forcées donnent naissance à des ondes secondaires qui, en interférant avec les ondes incidentes modifient leur vitesse de propagation en retardant ou en avançant la phase (pouvoir réfringent et dispersion) et, si les oscillateurs ne sont pas répartis uniformément dans l'espace, produisent la diffusion latérale.

Lorsque la fréquence excitatrice est égale à la fréquence propre des oscillateurs, l'amplitude des oscillations induites devient très grande sans qu'il existe de relation de phase entre les ondes réémises dans toutes les directions et les ondes incidentes.

Si l'excitation lumineuse cesse brusquement, les oscillateurs continuent à vibrer jusqu'à ce qu'ils aient dissipé par rayonnement l'énergie emmagasinée ; la réémission se prolonge avec une intensité décroissant exponentiellement en fonction du temps. La constante de temps de cet amortissement est la durée moyenne d'émission de l'énergie accumulée dans le milieu. On peut la calculer en admettant que les oscillateurs sont constitués par un électron lié élastiquement [21]. Les valeurs prévues ont été vérifiées par les premières déterminations expérimentales déduites de l'action d'un champ magnétique sur la polarisation de la lumière de résonance.

L'existence d'une durée moyenne d'émission permet de distinguer le rayonnement de résonance de la diffusion moléculaire ; cette dernière cesse brusquement lorsqu'on supprime l'excitation. Par ailleurs la largeur des raies de la lumière réémise par résonance est généralement beaucoup plus faible que celle de la lumière excitatrice. La largeur des raies est de l'ordre de 0,03 UA, et leur étalement est dû uniquement à l'effet Doppler-Fizeau. De petites quantités de gaz inerte empêchent la réémission sans changer sensiblement le coefficient d'absorption ce qui distingue encore la résonance de la diffusion.

L'ensemble des caractères observés dans les résonances impose l'idée d'une absorption véritable de la lumière incidente, suivie d'une réémission indépendante. Aussi l'interprétation des résonances est-elle immédiate dans la théorie quantique. Un atome qui vient d'absorber un quantum $h\nu$ ou photon, passe dans un état d'activation A où il possède une énergie E supérieure à l'énergie E_0 qu'il possède dans l'état normal. On a :

$$E = E_0 + h\nu,$$

h constante de Planck. Cet atome revient à l'état normal par émission d'un photon $h\nu$.

On admet qu'il s'agit ici d'une perturbation correspondant au transfert d'un des électrons de valence de l'orbite normale à une autre située plus loin, puis au retour de l'électron sur l'orbite normale.

L'énergie mise en jeu est :

$$(2) \quad W = E - E_0 = h\nu = Ve,$$

e charge de l'électron en U. E. S., V potentiel de résonance.

Si à l'instant 0 il y a N_0 atomes excités, on peut admettre qu'à l'instant t il en reste un nombre :

$$(3) \quad N = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}},$$

τ représente la durée moyenne d'émission.

On peut évaluer la durée moyenne d'émission à partir de l'étude de l'action d'un champ magnétique sur le degré de polarisation de la lumière émise.

§ 6. Spectres de fluorescence moléculaire des vapeurs. — Un grand nombre de vapeurs moléculaires (en particulier l'iode, le brome, le benzène, les composés aromatiques...) donnent des fluorescences dont les spectres sont formés de bandes.

En excitant la fluorescence par une raie très fine et en étudiant la structure des bandes, on constate que le spectre de fluorescence se compose d'une série de doublets situés du côté des grandes longueurs d'onde par rapport à la radiation excitatrice, la première raie coïncidant avec la radiation excitatrice.

La théorie électromagnétique est incapable de fournir une explication à une telle émission qui peut au contraire se comprendre si l'on suppose que les molécules absorbent et émettent les radiations à des instants différents et se trouvent dans des états distincts lors de l'absorption et lors de l'émission.

L'émission correspond au passage du système électronique de la molécule d'un certain état B à un autre état A ; mais à chacun de ces états correspond une double série de niveaux d'énergie définis par deux nombres quantiques n et m relatifs le premier aux oscillations des atomes dans la molécule, le second à la rotation de la molécule.

Dans son état normal, à la température ordinaire, la molécule de vapeur fluorescente ne possède pas d'énergie d'oscillation et l'absorption d'un quantum $h\nu_0$ de rayonnement incident l'amène de l'état A défini par les deux nombres m_0 et n_0 ($n_0 = 0$) à l'état B défini par les nombres m' et n' qui correspond à une série de niveaux très rapprochés. La fluorescence a lieu lors du retour de la molécule activée de l'un des états B à l'un des états A ; à chacun de ces passages correspond d'ailleurs un doublet, le nombre quantique de rotation de l'état d'arrivée pouvant être, d'après le principe de sélection : $m = m' \pm 1$ (la pression étant supposée faible).

Le quantum réémis $h\nu$ est inférieur ou égal à $h\nu_0$; la fluorescence satisfait à la loi de Stokes (à une raie d'un doublet près).

Lorsqu'on emploie une excitation à raie large, il apparaît de nouvelles séries dans le spectre de fluorescence. Si l'on augmente la pression (l'excitation étant fine ou large), on rencontre en particulier des doublets qui sont en contradiction avec la loi de Stokes. Il faut admettre, dans ce cas, que l'énergie supplémentaire $h(\nu - \nu_0)$ est prélevée sur l'énergie thermique disponible du milieu.

Les phénomènes se compliquent encore quand on ajoute un gaz inerte tel que l'hélium ou quel'on augmente beaucoup la densité ; la molécule excitée subit un certain nombre de chocs avec échange d'énergie : on ne reconnaît plus les

doublets. On obtient des spectres de bandes pratiquement indépendants de la composition spectrale de la lumière excitatrice.

§ 7. **Fluorescence des solutions.** — Les nombreuses recherches relatives aux résonances optiques et à la fluorescence des vapeurs moléculaires ont permis d'étayer une théorie quantique de la fluorescence qu'il semble légitime d'étendre à l'interprétation de la fluorescence des solutions.

Une telle conception de la fluorescence qui associe l'absorption et la réémission de la lumière à des transformations discontinues des molécules entre deux états d'énergies internes différentes avait déjà été développée en relation avec la photochimie par Jean PERRIN [^{25, 26, 27}].

L'hypothèse suivant laquelle l'effet de la lumière excitatrice sur la molécule fluorescente est de la faire passer à un *état critique* où elle jouit d'une activité particulière est confirmée par l'étude de nombreuses réactions photochimiques que l'on rencontre fréquemment avec les matières fluorescentes.

LEVAILLANT [¹⁶] en particulier a montré qu'un grand nombre de matières colorantes fluorescentes peuvent subir des hydrogénations, des oxydations, des isomérisations, sous l'action de la lumière. Dans l'état critique, la molécule semble donc être douée d'une activité plus grande (*).

Nous avons vu que la fluorescence peut durer indéfiniment, au moins dans certains cas, sans que la matière fluorescente s'épuise. Il faut en conclure que les molécules à l'état activé reviennent généralement à leur état ordinaire, vraisemblablement par le fait même de l'émission.

Par ailleurs, l'état d'émission doit être un état défini, distinct de l'état ordinaire mais bien déterminé : cet état ne peut dépendre de l'intensité de la lumière excitatrice car la répartition spectrale de l'émission en est indépendante ; l'intensité de l'excitation ne peut modifier que le nombre des molécules qui subissent la transformation.

L'état activé est certainement instable et les molécules doivent revenir spontanément à l'état normal sans quoi elles constitueraient une espèce chimique distincte, isolable au moins dans certaines conditions, à basse température par exemple. Le retour à l'état normal ne peut se faire qu'en cédant l'excès d'énergie interne correspondant à la différence d'énergie interne entre l'état activé et l'état de repos.

Comme il ne semble pas exister d'états intermédiaires reliant de façon continue l'état normal à l'état activé, le passage de la molécule d'un état à

(*) Les travaux d'ARRHÉNIUS en cinétique chimique ont montré que l'accélération des réactions par élévation de température peut s'expliquer quantitativement si l'on suppose que les corps qui se transforment existent sous deux formes distinctes, l'une chimiquement active, l'autre inactive. Seules peuvent réagir, les molécules activées possédant un excès important d'énergie interne par rapport aux molécules à l'état normal. A l'appui de cette hypothèse, on peut citer encore les recherches de LEVAILLANT : beaucoup d'hydrogénations de matières fluorescentes aux dépens d'un polyalcool peuvent indifféremment s'effectuer sous l'action de la lumière ou de la chaleur, montrant ainsi que, selon l'expression de Jean PERRIN : « lumière et chocs peuvent se remplacer ».

l'autre doit être brusque, toute la variation d'énergie interne étant mise en jeu instantanément.

A partir de ces considérations, Jean PERRIN avait proposé l'interprétation suivante de la fluorescence des solutions qui se trouve en accord avec celle que suggère l'étude plus récente de la fluorescence des vapeurs.

Les molécules de la substance fluorescente, à l'état normal dans l'équilibre isotherme, ont à tout instant, lorsqu'on les soumet à un rayonnement de fréquence convenable, une certaine probabilité de passer brusquement dans un état activé en absorbant d'un coup l'énergie nécessaire.

Supposons qu'une molécule initialement dans l'état normal A_0 , passe par absorption d'un quantum $h\nu_0$ dans l'état activé B_0 . Dans le cas d'une solution, l'état de la molécule doit se modifier instantanément (par suite de chocs avec les molécules du solvant) sans quoi il y aurait une probabilité non négligeable pour qu'elle revienne à l'état normal en émettant un photon $h\nu_0$ identique au

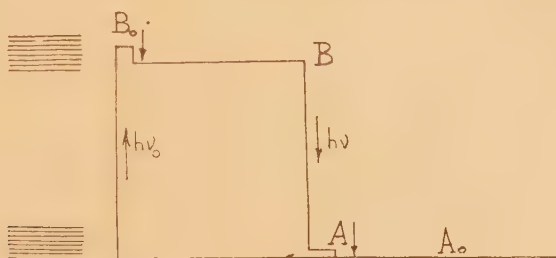


Fig. 1.

photon absorbé : une partie de la lumière de fluorescence aurait la fréquence de la lumière excitatrice et il n'en est généralement pas ainsi. (Au contraire, dans les vapeurs moléculaires sous faible pression, aucune réaction avec le milieu n'étant possible, le spectre de fluorescence s'étend toujours jusqu'à la raie excitatrice). On doit donc admettre que la molécule dans l'état B_0 (fig. 1) n'est pas en équilibre avec le milieu mais qu'elle retombe dans un état B de la même série que B_0 (*). C'est en revenant de l'état B , après une vie moyenne τ , vers un état d'énergie moindre A que la molécule émet le photon $h\nu$ de fluorescence. L'état A ainsi atteint ne peut être, en général, l'état normal sans quoi la substance fluorescente devrait absorber la lumière qu'elle émet. Une dernière transformation est encore nécessaire après l'émission pour que la molécule revienne à son état initial A_0 et l'énergie correspondante doit encore être dissipée sous forme de chaleur.

On rend compte ainsi de la différence des fréquences absorbées ν_0 et ν , ainsi que de l'étalement de ces fréquences sur des bandes spectrales contiguës,

(*) Le passage de l'état B_0 à l'état B se fait au bout d'un temps très court par rapport à la vie moyenne. Sur la figure 1 on aurait dû représenter le petit palier par une longueur de l'ordre de 10^{-4} par rapport au long palier.

en admettant que les états B_0 et A font partie de deux suites continues de niveaux d'énergie ayant les états B et A_0 comme bornes inférieures.

Nous avons vu que l'on pouvait interpréter la structure fine très complexe des spectres de bande des vapeurs fluorescentes en admettant que la molécule peut absorber en un seul quantum de lumière, en plus de l'énergie nécessaire à une activation déterminée, une certaine énergie produisant des oscillations des atomes dans la molécule ou un mouvement de rotation d'ensemble. Dans un liquide, de tels mouvements d'oscillation peuvent se produire mais les états correspondants sont moins bien définis par suite de l'interaction des molécules voisines. On s'explique ainsi à la fois l'existence des états tels que B_0 et le fait que la répartition des états B ne dépend pas de B_0 c'est-à-dire que la composition de la lumière de fluorescence ne dépend pas de la longueur d'onde de la lumière excitatrice. Cette composition spectrale est caractéristique de la substance (*).

A l'appui de cette interprétation des larges bandes continues d'absorption et d'émission des solutions fluorescentes, F. PERRIN a fait remarquer que l'on trouve parfois la trace d'une quantification des mouvements d'oscillations moléculaires dans une structure plus ou moins accentuée de ces bandes. Un cas très net signalé par DIEKE et VAN HEEL [^{7,8}] est celui des sels d'uranyle dont les bandes d'absorption et d'émission sont chacune constituées par une série de cannelures étroites, régulièrement espacées, les différences de fréquences étant égales respectivement aux fréquences d'oscillation du radical UO^2 normal et excité.

§ 8. **Intensité de la lumière de fluorescence.** — Dans le cas des solutions fluorescentes, nous avons vu que le spectre d'émission apparaît en bloc avec sa distribution normale d'énergie, quelle que soit la radiation excitatrice.

D'après les recherches de WAWILOW [³⁶], la couleur résultante de la fluorescence globale est indépendante des longueurs d'onde et de l'intensité des radiations excitatrices.

KNOBLAUCH [^{14,15}] a indiqué que, toutes choses égales d'ailleurs, la fluorescence des solutions est proportionnelle à l'intensité des rayons excitateurs. Il a lui-même vérifié approximativement cette loi en faisant varier de 1 à 6.000 l'intensité de la lumière excitatrice. Ces expériences ont été reprises avec plus de précision par WOOD [⁴⁰].

La loi de KNOBLAUCH exprime que l'intensité globale d'une lumière de fluorescence est proportionnelle à l'intensité globale de la lumière excitatrice pour des conditions spectrales invariables. Alors que dans le phénomène de diffusion l'énergie lumineuse soustraite au faisceau incident se retrouve intégralement dans la lumière diffusée, en général dans une fluorescence une fraction seulement de l'énergie absorbée est réémise sous forme de radiations fluorescentes.

(*) En cela la fluorescence se distingue complètement de l'effet Raman où c'est au contraire la différence des fréquences excitatrices et de diffusion qui dépend de la substance et en est une caractéristique.

§ 9. **Rendement de la luminescence.** — Il est naturel de rapporter l'énergie W_f réémise par fluorescence non pas à l'énergie incidente mais à l'énergie effectivement utilisée à l'excitation, c'est-à-dire à l'énergie absorbée W_a . Aussi définit-on le *rendement énergétique* r de la fluorescence comme étant égal au rapport :

$$(4) \quad r = \frac{W_f}{W_a}.$$

Les rendements énergétiques de différentes solutions fluorescentes ont été déterminés de manière approchée par WAWILOW [34, 35] qui a montré que r est sensiblement indépendant de la longueur d'onde pour des radiations excitatrices comprises dans la bande d'absorption contiguë à la bande d'émission. D'après cet auteur ce rendement a pour valeur maxima 0,80 pour l'uranine en solution aqueuse, 0,25 pour la rhodamine B, 0,15 pour l'éosine bleue. SZCZEN-TOWSKI [32, 33] a trouvé 0,70 pour l'uranine. La plupart des solutions ont des rendements moindres. Pour qu'on puisse observer la fluorescence d'une matière colorante, le rendement lumineux doit être supérieur à 0,0001 environ.

Pour des radiations excitatrices de longueurs d'onde inférieures à celles de la bande d'absorption contiguë à la bande d'émission, WAWILOW [36] a montré que le rendement énergétique r d'une solution d'uranine croît linéairement avec la longueur d'onde entre 2.500 et 4.200 UA environ. Cet auteur a trouvé une loi identique pour les solutions d'esculine. LEWSCHIN [17] a fait une étude analogue pour la rhoduline orange dans différents solvants. HARRISON et LEIGHTON [10 bis] utilisant une méthode spectrographique ont obtenu des résultats en bon accord avec la loi indiquée par WAWILOW. FABRIKANT a montré que cette loi est applicable aux solutions d'uranine, d'esculine, de sulfate de quinine ainsi qu'aux cristaux de nitrate d'urane pour des radiations excitatrices de longueurs d'onde comprises entre 2.500 et 4.000 UA [9].

Certains auteurs désignent sous le nom de *rendement lumineux* ρ d'une fluorescence le rapport du nombre des photons réémis au nombre des photons absorbés. En tenant compte de la différence de fréquence entre les radiations absorbées et réémises, on voit que ce rendement est un peu supérieur au rendement énergétique.

Mesurons les énergies lumineuses en quanta de lumière. Soit λ la longueur d'onde de la radiation excitatrice de fréquence ν . L'énergie absorbée contient un nombre de quanta :

$$(5) \quad p_a = \frac{W_a}{h\nu} = \frac{\lambda}{hc} W_a.$$

L'énergie de fluorescence correspondant à une longueur d'onde moyenne (*) λ_f en contient :

$$(6) \quad p_f = \frac{\lambda_f}{hc} W_f.$$

(*) De manière plus précise, il faudrait faire la somme des quanta correspondant à chacune des longueurs d'onde comprises dans le spectre d'émission :

$$p_f = \frac{1}{hc} \sum \lambda_f W_f.$$

Le rendement quantique de la fluorescence est :

$$(7) \quad \rho = \frac{p_f}{p_a} = r \frac{\lambda_f}{\lambda}.$$

La règle de WAWILOW [36] qui exprime la proportionnalité de r à λ indique donc que le rendement quantique est le même pour toutes les radiations inférieures à une certaine longueur d'onde, pratiquement pour les radiations qui satisfont à la loi de Stokes.

La valeur même du rendement dépend non seulement de la nature de la substance fluorescente mais des conditions expérimentales. Une molécule activée par absorption d'un photon doit pouvoir se désactiver dans certains cas sans émission de radiations lumineuses, en libérant l'énergie disponible sous forme cinétique, sans quoi le nombre des photons réémis serait égal au nombre de ceux qui ont été absorbés, ce que l'on ne constate pas en général.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. ABRAHAM (H.) et LEMOINE (J.). — *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris (C. R.)*, t. **129**, p. 206, 1899.
2. ASTERBLUM (A.). — *Comptes Rendus Soc. Pol. Phys.*, t. **2**, p. 12, 1921.
3. BECQUEREL (E.). — *Ann. Chim. et Phys.* (3), t. **55**, p. 5, 1867.
4. BOUCHARD (J.). — *C. R.*, t. **194**, p. 1245, 1931.
5. BOUTARIC (A.) et BOUCHARD (J.). — *C. R.*, t. **192**, p. 95 et t. **192**, p. 357, 1931.
6. BREWSTER (D.). — *Pogg. Ann.*, t. **73**, p. 531, 1848.
7. DIEKE (G. H.) et VAN HELL (A. C. S.). — *Proc. Ams.*, t. **28**, p. 953, 1925.
8. DIEKE (G. H.) et VAN HELL (A. C. S.). — *Comm. phys. lab. Leyden, supp.* **55**, p. 7, 1927.
9. FABRIKANT (W.). — *Phys. Zeit. Soviet Union*, t. **3**, p. 567, 1933.
10. GAVIOLA (E.). — *Zeit. f. Phys.*, t. **42**, p. 853 et 862, 1927.
- 10 bis. HARRISON (G.) et LEIGHTON (P. A.). — *Phys. Rev.*, t. **38**, p. 899, 1931.
11. HERSCHEL (J.). — *Phil. Trans.*, t. **147**, p. 143, 1845.
12. JABLONSKI (A.). — *Nature*, t. **131**, p. 839, 1933.
13. KAYSER (H.). — *Handbuch der Spectroscopie*, t. **4**, p. 839, 1908.
14. KNOBLAUCH (O.). — *Akad. d. Wiss. Krakau*, p. 118, 1895.
15. KNOBLAUCH (O.). — *Pogg. Ann.*, t. **54**, p. 193, 1895.
16. LEVAILLANT (R.). — *C. R.*, t. **177**, p. 398, 1923.
17. LEWSCHIN (W. L.). — *J. d. Chim. Phys. russe*, t. **2**, p. 644, 1931.
18. MATHUR (K. G.) et BHATNAGER (S. S.). — *Proc. Indian. Ass.*, t. **3**, p. 37, 1928.
19. NICHOLS (E.) et MERRIT (E.). — *Phys. Rev.*, t. **31**, p. 376, 1910.
20. PERRIN (Francis). — *J. d. Phys.*, t. **7**, p. 390, 1926.
21. PERRIN (Francis). — *Thèses*, Paris, Série A, n° 1214, 1929.
22. PERRIN (Francis). — *Ann. Phys.*, t. **12**, 1929.
23. PERRIN (F.) et DELORME (R.). — *C. R.*, t. **186**, p. 428, 1928.
24. PERRIN (F.) et DELORME (R.). — *J. d. Phys.*, t. **10**, p. 177, 1929.
25. PERRIN (Jean). — *Ann. Phys.*, 9^e série, t. **11**, p. 5, 1919.

26. PERRIN (Jean). — *C. R.*, t. **177**, p. 612 et 665, 1923.
 27. PERRIN (Jean). — *Fluorescence et Radiochimie*, 2^e conseil de Chimie Solvay, Bruxelles, 1924, Gauthier-Villars, Paris, 1925.
 28. STENGER (F.). — *Wied. Ann.*, t. **28**, p. 201, 1886.
 29. STOKES (G. G.). — *Pogg. Ann.*, t. **87**, p. 480, 1852 et t. **91**, p. 158, 1854.
 30. STOKES (G. G.). — *Pogg. Ann.*, t. **96**, p. 522, 1856.
 31. STOKES (G. G.). — *Phil. Transact.*, t. **143**, p. 353, 1853.
 32. SZCZENTOWSKI (S.). — *Tr. Inst. phys. Varsovie*, t. **28**, 1927.
 33. SZCZENTOWSKI (S.). — *C. R. Soc. Pol. Phys.*, t. **8**, p. 60, 1927.
 34. WAWIŁOW (S. J.). — *Phil. Mag.* (6), t. **43**, p. 307, 1922.
 35. WAWIŁOW (S. J.). — *Zeit. f. Phys.*, t. **22**, p. 266, 1924.
 36. WAWIŁOW (S. J.). — *Zeit. f. Phys.*, t. **42**, p. 311, 1927.
 37. WAWIŁOW (S. J.) et LEWSCHIN (W. L.). — *Zeit. f. Phys.*, t. **48**, p. 397, 1928.
 38. WIEDEMANN (E.). — *Wied. Ann.*, t. **34**, p. 446, 1888.
 39. WOOD (R. W.). — *Proc. Roy. Soc.*, t. **99**, p. 362, 1921.
 40. WOOD (R. W.). — *Phil. Mag.* (6), t. **43**, p. 757, 1922.
 41. WOOD (R. W.). — *Phil. Mag.* (7), t. **6**, p. 310, 1928.
-

BUT ET PLAN DU TRAVAIL

§ 10. **But et plan du travail.** — Au cours de recherches antérieures [^{4,5}] concernant l'action photosensibilisatrice de substances fluorescentes dans la floculation des solutions colloïdales, nous avons été amené à reconnaître l'existence d'une relation entre cette action photosensibilisatrice et l'intensité de la fluorescence. D'où l'intérêt qu'il y avait de reconnaître comment cette intensité, pour les solutions d'une même substance fluorescente, est liée aux diverses autres propriétés physico-chimiques de la solution.

Or bien qu'un certain nombre d'auteurs aient envisagé dans des cas particuliers l'influence de quelques facteurs sur l'intensité de fluorescence et le rendement lumineux d'une solution fluorescente, les connaissances dans ce domaine nous ont paru trop fragmentaires pour permettre l'énoncé de lois quelque peu générales. Aussi avons-nous pensé qu'une étude d'ensemble de ces divers facteurs pourrait apporter une contribution intéressante à la connaissance des propriétés des solutions fluorescentes.

Comme nous nous proposons d'étudier les variations du rendement de fluorescence d'une même substance en solution sous diverses conditions, il nous a paru inutile de mettre en œuvre des mesures énergétiques qui permettent de déterminer les rendements lumineux en valeur absolue mais qui sont d'une application délicate et d'une précision toujours très faible. Nous avons suivi, par des comparaisons photométriques, les variations du rayonnement de fluorescence à l'aide d'un instrument d'un emploi très commode pour ces recherches combiné par Francis PERRIN et décrit par lui sous le nom de fluoromètre.

Nous avons d'abord envisagé du point de vue théorique les conditions expérimentales susceptibles d'intervenir dans la mesure du pouvoir fluorescent dont la considération a été introduite par Jean PERRIN dans l'étude de la fluorescence.

Nous avons ensuite abordé l'étude des variations du pouvoir fluorescent des solutions d'une même substance fluorescente en fonction de la concentration et des diverses constantes physico-chimiques des solvants : concentration en ions H^+ , pouvoir inducteur spécifique, température, viscosité, présence d'électrolytes.

Enfin nous avons envisagé d'une manière étendue l'influence complexe exercée sur le pouvoir fluorescent par la présence de certaines substances dites inhibitrices et montré que cette influence se traduit non seulement par une diminution du pouvoir fluorescent dans des conditions données mais par une variation des coefficients qui interviennent dans l'expression de la loi tradui-

sant la décroissance du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration dans la solution fluorescente.

Nous exprimons notre respectueuse reconnaissance à M. le Professeur Jean PERRIN pour l'intérêt bienveillant qu'il a porté à nos recherches.

Nous prions M. le Professeur BOUTARIC, qui a mis à notre disposition les ressources de son laboratoire, de trouver ici l'expression de notre vive gratitude pour l'aide et les encouragements qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Nous remercions d'autre part M. Francis PERRIN pour les nombreux conseils qu'il a bien voulu nous donner.

PREMIÈRE PARTIE

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES RELATIVES AU POUVOIR FLUORESCENT

CHAPITRE PREMIER

DEFINITION ET MESURE DU POUVOIR FLUORESCENT

§ 11. **Pouvoir fluorescent.** — D'après la loi de Knoblauch, l'intensité d'une fluorescence est, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelle à l'intensité de la lumière excitatrice.

Considérons un élément de volume $d\nu$ assez petit pour que le flux excitateur $\mathfrak{I}$ y soit uniforme ; soit dm la masse de substance fluorescente contenue dans l'élément $d\nu$. Nous appellerons avec Jean PERRIN [17] *pouvoir fluorescent spécifique* Φ de la substance dissoute dans la solution considérée, le rapport :

$$(1) \quad \Phi = \frac{d\mathfrak{F}}{\mathfrak{I}dm},$$

dans lequel $d\mathfrak{F}$ désigne le flux total de lumière de fluorescence émis par l'élément $d\nu$. Φ caractérise la fluorescence par unité de masse de la substance dissoute.

D'une manière analogue, on peut définir un pouvoir fluorescent spécifique φ de la solution :

$$(2) \quad \varphi = \frac{d\mathfrak{F}}{\mathfrak{I}d\nu},$$

φ caractérise la fluorescence par unité de volume de la solution.

Des relations (1) et (2), on tire :

$$d\mathfrak{F} = \Phi \cdot \mathfrak{I}dm = \varphi \cdot \mathfrak{I}d\nu,$$

c'est-à-dire :

$$(3) \quad \varphi = \Phi \frac{dm}{d\nu} = c\Phi.$$

c étant la concentration de la substance dissoute.

§ 12. **Signification physique du pouvoir fluorescent spécifique.** — Considérons une cuve ABCD contenant une solution fluorescente de concentration c ,

recevant par la face AB un flux excitateur monochromatique $\mathcal{J}_\lambda$ par unité de surface (fig. 2).

Une tranche $mnpq$ d'épaisseur dh , parallèle à la face AB, reçoit un flux incident i_λ tel que :

$$(4) \quad i_\lambda = \mathcal{J}_\lambda e^{-a_\lambda h},$$

a_λ désignant le coefficient d'absorption de la solution considérée vis-à-vis de la radiation excitatrice.

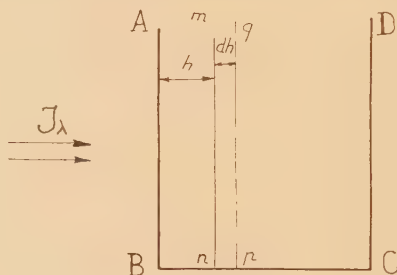


Fig. 2.

Le flux de fluorescence émis par la tranche $mnpq$ qui traverse la face AB par unité de surface est :

$$(5) \quad d\mathcal{F}_{\lambda\lambda'} = \mathcal{J}_\lambda e^{-a_\lambda h} \cdot \xi(\lambda, \lambda') \cdot e^{-b_{\lambda'} h} d\lambda' \cdot dh,$$

la fonction $\xi(\lambda, \lambda') d\lambda' = \varphi_{\lambda\lambda'}$ représentant le rendement de la lumière absorbée de longueur d'onde λ en lumière de fluorescence de longueurs d'onde comprises entre λ' et $\lambda' + d\lambda'$; $b_{\lambda'}$ désignant le coefficient d'absorption de la solution vis-à-vis de la radiation de fluorescence observée, de longueur d'onde λ' .

Le flux total de fluorescence provenant de l'ensemble de la cuve supposée d'épaisseur H , qu'on peut recevoir à travers la face AB est, pour la longueur d'onde λ' :

$$(6) \quad \mathcal{F}_{\lambda\lambda'} = \int_0^H \mathcal{J}_\lambda \varphi_{\lambda\lambda'} e^{-(a_\lambda + b_{\lambda'})h} dh = \frac{\mathcal{J}_\lambda \varphi_{\lambda\lambda'}}{a_\lambda + b_{\lambda'}} [1 - e^{-(a_\lambda + b_{\lambda'})H}].$$

Or :

$$\varphi_{\lambda\lambda'} = c\Phi_{\lambda\lambda'}.$$

Si l'absorption de la cuve vis-à-vis de la radiation excitatrice aussi bien que de la radiation de fluorescence suit la loi de Beer, les coefficients d'absorption sont proportionnels à la concentration c :

$$a_\lambda = a_{0\lambda} \cdot c, \quad b_{\lambda'} = b_{0\lambda'} \cdot c.$$

D'où finalement :

$$(7) \quad \mathcal{F}_{\lambda\lambda'} = \frac{\mathcal{J}_\lambda}{a_{0\lambda} + b_{0\lambda'}} \Phi_{\lambda\lambda'} [1 - e^{-(a_{0\lambda} + b_{0\lambda'})Hc}].$$

L'intensité du rayonnement de fluorescence est souvent très faible et il est nécessaire pour obtenir une précision acceptable dans les mesures photométriques d'observer une bande de longueurs d'onde du spectre de fluorescence comprises entre λ'_1 et λ'_2 et d'employer une excitation intense, nécessairement complexe.

Désignons par $\mathfrak{J} = \mathfrak{z}(\lambda)$ la fonction représentant la distribution de l'énergie dans le spectre de la lumière excitatrice, λ_1 et λ_2 étant les longueurs d'onde extrêmes du flux excitateur, et par $\xi(\lambda, \lambda')$ la fonction représentant le rendement de la lumière absorbée de longueurs d'onde comprises entre λ et $\lambda + d\lambda$ en lumière de la bande de fluorescence dans l'intervalle $\lambda', \lambda' + d\lambda'$, on peut poser :

$$\varphi = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \cdot \int_{\lambda'_1}^{\lambda'_2} \xi(\lambda, \lambda') \cdot d\lambda' \cdot d\lambda.$$

Mais nous avons vu (§ 8 et 9) que la distribution de l'énergie dans le spectre de fluorescence et le rendement lumineux sont indépendants des longueurs d'onde des radiations excitatrices pourvu que ces radiations soient comprises dans la bande d'absorption contiguë à la bande d'émission de la substance fluorescente.

Par suite, le pouvoir fluorescent global φ de la solution apparaît finalement, en négligeant la fluorescence secondaire, comme un produit de deux fonctions relatives l'une à la lumière excitatrice, l'autre à la lumière de fluorescence.

En supposant que l'on connaisse les fonctions $a_\lambda = f(\lambda)$ et $b_{\lambda'} = g(\lambda')$ permettant de calculer les coefficients d'absorption relatifs à l'ensemble des radiations représentées dans le spectre de la lumière excitatrice et dans le spectre de fluorescence, nous pourrions raisonner sur les résultats fournis par la formule (7) que nous écrirons :

$$(7') \quad \mathfrak{F} = \frac{\mathfrak{J}}{a_0 + b_0} \Phi [1 - e^{-(a_0 + b_0)Hc}],$$

Φ représentant le pouvoir fluorescent spécifique global dans des conditions spectrales bien déterminées.

Si la cuve est d'épaisseur suffisante pour que $e^{-(a_0 + b_0)Hc}$ puisse être négligé vis-à-vis de l'unité, on a finalement :

$$\mathfrak{F} = \frac{\mathfrak{J}}{a_0 + b_0} \Phi,$$

d'où :

$$(8) \quad \Phi = \frac{\mathfrak{F}}{\mathfrak{J}} (a_0 + b_0).$$

Comme l'avait montré Jean PERRIN, le pouvoir fluorescent Φ rapporté à l'unité de masse de la substance dissoute est proportionnel à la lumière reçue par un observateur placé en avant de la solution : « l'éclat de cette solution examinée dans la direction perpendiculaire à la face éclairée mesure à un facteur près le pouvoir fluorescent ». C'est sur ce principe que repose le fonctionnement

du fluoromètre imaginé par Francis PERRIN pour déterminer le pouvoir fluorescent des solutions.

§ 13. **Détermination expérimentale du pouvoir fluorescent. Fluoromètre de Francis Perrin.** — L'appareil conçu par Francis PERRIN est constitué essentiellement par un photomètre comparant les flux de fluorescence provenant de deux solutions S_1 et S_2 éclairées par une même source.

Le faisceau lumineux émis par une source S (fig. 3). vient, après réfraction

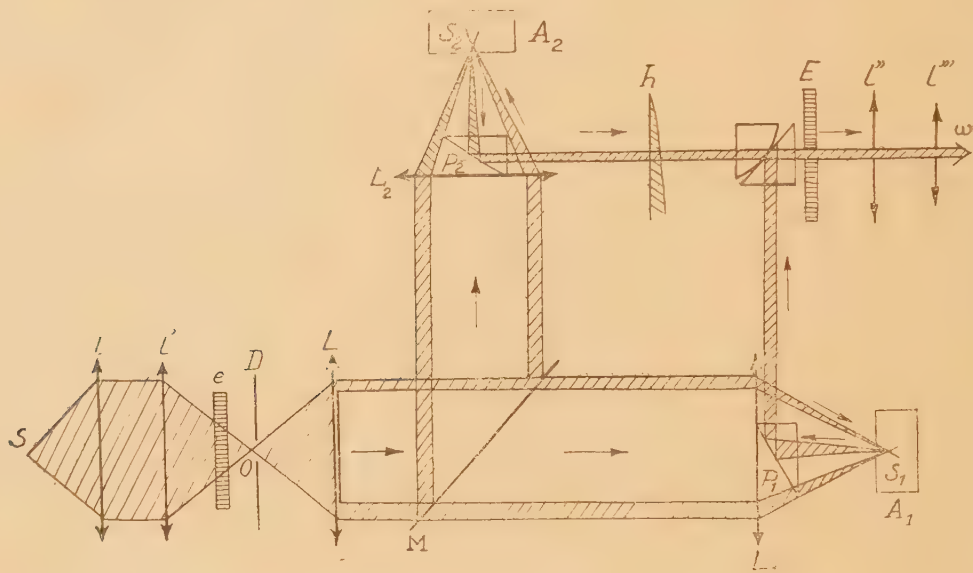


Fig. 3.

à travers les lentilles l et l' converger au point O . Dans le plan vertical perpendiculaire à l'axe optique du système qui passe par ce point, un diaphragme D percé d'une petite ouverture circulaire découpe dans l'image de la source une plage de brillance aussi uniforme que possible. Le faisceau émis, rendu parallèle par la lentille L vient rencontrer une glace sans tain M inclinée à 45° sur l'axe optique de cette lentille.

1) La lumière transmise tombe sur la lentille L_1 qui donne une image brillante S_1 de la source sur la première cuve A_1 .

2) La lumière réfléchiée à 90° de sa direction primitive par la glace vient de même converger en S_2 dans la seconde cuve A_2 .

De cette façon, les variations éventuelles de la brillance de la source S modifiant dans le même rapport l'éclairement des solutions contenues dans les cuves A_1 et A_2 , la mesure du rapport des intensités de fluorescence ne sera pas altérée.

Les flux de fluorescence émis par les cuves tombent respectivement sur les deux prismes à réflexion totale P_1 et P_2 sur lesquels sont collées deux

lentilles plan-convexes ayant leurs foyers en S_1 et S_2 . Les faisceaux se rencontrent sur un cube de Lummer et, se superposant, viennent converger en ω dans l'œil de l'observateur. La lunette $l'' l'''$ permet de mettre au point très exactement sur la limite de séparation des plages lumineuses.

Les déterminations ne sauraient être correctes qu'à la condition d'éliminer complètement dans les faisceaux d'observation la lumière excitatrice réfléchiée par les cuves. On y parvient par l'artifice suivant : la lentille L porte un écran circulaire opaque centré sur elle et situé, par rapport aux lentilles identiques L_1 et L_2 , au double de la distance focale. Le cylindre creux des rayons issus de L vient donc après réflexion sur les faces des cuves A_1 et A_2 donner sur les lentilles L_1 et L_2 des images de l'écran circulaire, égales à l'objet, en sorte qu'aucun rayon réfléchi ne rencontre les prismes P_1 et P_2 .

La lumière éventuellement diffusée par la solution est éliminée de la manière suivante : en e , on a disposé un écran coloré qui filtre la lumière excitatrice ne laissant passer que les radiations appartenant à la bande d'absorption principale de la matière fluorescente. La lumière diffusée par les cuves A_1 et A_2 et par la solution est arrêtée par un autre écran E transparent pour la lumière de fluorescence mais aussi opaque que possible pour les radiations transmises par l'écran e .

Les écrans e et E sont constitués par des solutions de matières colorantes contenues dans des cuves circulaires à faces parallèles ou par des gélatines colorées. Les mesures devant nécessairement être faites pour des conditions spectrales invariables pour une même substance fluorescente, nous vérifions fréquemment les courbes de transmission de ces écrans au moyen d'un spectrophotomètre de Jobin et Yvon.

Nous avons pris comme source S une lampe à incandescence de 1 kilowatt fonctionnant sous une tension constante égale à 105 volts.

Un coin photométrique h étalonné sur un spectrophotomètre Jobin et Yvon permet de modifier dans un rapport connu et variable de façon continue le flux lumineux provenant de la cuve A_2 .

§ 14. **Mesure des pouvoirs fluorescents.** — Avec l'appareil dont nous venons de donner la description, il est aisé de déterminer le rapport des pouvoirs fluorescents d'une même substance dans deux solutions.

Etant donné une solution σ de fluorescence arbitraire, disposée dans la cuve A_2 , que l'on prend comme étalon de couleur voulue, on peut, en effet, par l'intermédiaire de cet étalon, comparer entre elles les intensités de fluorescence de deux solutions de cette même substance, disposées successivement dans la cuve A_1 . En supposant que la cuve A_1 soit assez épaisse pour que les rayons excitateurs subissent une absorption totale, les flux de fluorescence sont proportionnels aux pouvoirs fluorescents et représentent une mesure de ces derniers.

Soit a la constante caractéristique du coin photométrique pour la radiation de fluorescence de longueur d'onde moyenne λ ; x_1 représentant l'abscisse de la position du coin photométrique qui correspond à l'égalité d'éclairement des plages lumineuses pour une certaine solution Σ_1 de pouvoir fluorescent Φ_1 , soit

x_2 la nouvelle position du coin réalisant cette condition lorsqu'on a remplacé la solution Σ_1 par une autre solution Σ_2 de pouvoir fluorescent Φ_2 , le logarithme du rapport des pouvoirs fluorescents des deux solutions est proportionnel à la différence des abscisses de ces deux positions :

$$(9) \quad \log_{10} \frac{\Phi_2}{\Phi_1} = a(x_1 - x_2).$$

Pour toutes les mesures portant sur une même matière fluorescente, on dispose dans la cuve A_2 une solution déterminée fortement fluorescente (*) de cette substance puisque c'est sur le trajet issu de cette cuve qu'agit le coin photométrique.

D'autre part, pour que les résultats obtenus au cours de différentes séries d'expériences soient comparables, il est nécessaire d'adopter une solution de concentration et de solvant bien déterminés dont on prendra provisoirement le pouvoir fluorescent pour unité. En général, nous prendrons comme unité le pouvoir fluorescent limite extrapolé (§ 16), correspondant à une concentration nulle en matière fluorescente dans un solvant donné : l'eau par exemple.

§ 15. Précision des mesures. — La précision dont on peut répondre, en tenant compte de la sensibilité de l'œil, est difficile à évaluer. D'après MASCART [12] la meilleure approximation que l'on peut espérer dans les mesures photométriques est de $\frac{1}{200}$. Autrement dit l'œil considère comme identiques deux plages dont les éclaircissements diffèrent de $\frac{1}{200}$. C'est là semble-t-il une limite extrême ; BOUGUER admettait seulement une approximation de $\frac{1}{60}$.

On sait de plus que la précision des mesures visuelles varie notablement avec la valeur de l'éclaircissement des plages. Or, dans nos expériences, cet éclaircissement éprouve des modifications importantes au cours d'une série de mesures. Il est d'ailleurs souvent très faible.

En fait, on peut apprécier l'égalité d'éclaircissement des deux plages avec une erreur absolue maxima de deux divisions du dispositif photométrique ce qui correspond à une erreur de 0,04 sur le logarithme du rapport de deux pouvoirs fluorescents.

Les variations généralement peu importantes de la composition spectrale de l'émission de fluorescence d'une même substance avec la nature du solvant ne nous ont jamais gêné dans les mesures.

Nous reviendrons ultérieurement sur le lien qui existe entre la précision des mesures et la concentration des solutions étudiées.

(*) L'emploi d'une glace sans tain ayant un coefficient de réflexion égal à 0,1 environ permet, tout au moins dans le cas des solutions très fluorescentes d'effectuer des mesures correctes de pouvoirs fluorescents variant dans le rapport de 1 à 100. Dans le cas des solutions ayant un faible rendement lumineux, il est avantageux de doubler la glace par une deuxième glace parallèle voisine.

CHAPITRE II

VARIATION DU POUVOIR FLUORESCENT AVEC LA CONCENTRATION DE LA MATIERE FLUORESCENTE. — OPTIMUM DE FLUORESCENCE. — CONSIDERATIONS THEORIQUES.

§ 16. **Optimum de fluorescence des solutions.** — On sait depuis les premiers travaux de STOKES [²⁰, à ²³], WERNER, MECKLENBURG et VALENTINER [²⁷] que l'intensité de la lumière de fluorescence émise par une solution fluorescente contenue dans un récipient donné et soumise à un flux lumineux excitateur invariable passe par un maximum et décroît ensuite continuellement quand la concentration de la substance dissoute augmente.

Jean PERRIN [¹⁷] a montré que ces variations traduisent une décroissance continue du pouvoir fluorescent Φ rapporté à l'unité de masse de la substance dissoute quand la concentration croît. Φ tendant vers une limite Φ_0 quand la concentration c tend vers zéro, le phénomène élémentaire de la fluorescence ne doit faire intervenir qu'une molécule.

Différentes théories ont été proposées pour rendre compte de la diminution du rendement lumineux des solutions fluorescentes lorsque la concentration augmente.

Le voisinage de molécules de même espèce peut diminuer le pouvoir fluorescent en empêchant l'émission du retour à l'état normal après absorption. Une molécule activée de la substance fluorescente a une probabilité plus grande de se désactiver sans émission lorsque dans son voisinage se trouve une molécule de même espèce. C'est la théorie de l'induction moléculaire (Jean PERRIN).

Francis PERRIN [¹⁸] a donné récemment la théorie, en mécanique ondulatoire, de l'interaction à distance entre deux atomes de même espèce dont l'un est activé et du mécanisme des transferts d'activation qui peuvent se produire. Les considérations développées sont applicables aux molécules dissoutes constituant les solutions fluorescentes. D'après cet auteur [¹⁵] l'existence des transferts d'activation est prouvée par la diminution de la polarisation de la lumière de fluorescence [³, ⁵, ⁹, ¹⁴] lorsque la concentration augmente.

La théorie de Jean PERRIN a été confirmée par de nombreux travaux et notamment par ceux de MERRIT [¹³]. Dans le même sens, WAWILOU [²⁶] attribue à des chocs de seconde espèce la désactivation sans émission des molécules fluorescentes lorsque la distance diminue.

Reprenant une ancienne hypothèse de WALTER [²⁵] d'après laquelle l'extinction des fluorescences dans les solutions concentrées serait due à l'associa-

tion des molécules dissoutes, LEWSCHIN [^{10,11}] puis BANOW [¹] ont montré qu'une telle association existe souvent, en effet, et permet d'interpréter, comme nous le verrons, certains phénomènes observés lorsqu'on change la nature du solvant. Elle se rattache au phénomène fondamental d'induction moléculaire.

On suppose implicitement admis le rôle de la dissociation électrolytique dont dépend pour la plupart des matières fluorescentes l'existence même de la molécule fluorescente en solution. Nous reviendrons sur ce rôle déjà formulé par KNOBLAUCH et BUCKINGHAM [⁷] et dont l'importance a été soulignée plus récemment par EISENBRAND [⁴]. On admet généralement qu'il existe une différence de structure moléculaire entre le sel ionisé ou non et l'acide, l'une des deux formes tautomères étant seule fluorescente.

§ 17. **Loi de Francis Perrin.** — Francis PERRIN a montré que le pouvoir fluorescent Φ d'une solution fluorescente diminue suivant une loi exponentielle lorsque la concentration c de la substance dissoute augmente et que l'on peut poser :

$$(10) \quad \Phi = \Phi_0 e^{-kc},$$

Φ_0 et k étant deux constantes

§ 18. **Interprétation de l'optimum.** — La loi de Francis PERRIN fournit une interprétation très simple de l'optimum de fluorescence. Considérons un petit élément de volume $d\nu$ d'une solution fluorescente, assez petit pour qu'on n'ait pas à tenir compte de l'absorption des radiations. Le flux de fluorescence f produit par un faisceau excitateur d'intensité $\mathfrak{J}$ est :

$$f = \mathfrak{J} \tau d\nu = \mathfrak{J} \Phi c d\nu = \mathfrak{J} \Phi_0 c e^{-kc} d\nu,$$

fonction qui présente un maximum pour :

$$c_m = \frac{1}{k}.$$

c_m est la concentration optima pour un élément de solution infiniment petit.

Ceci donne une signification simple de la constante k que nous désignerons par *coefficient d'affaiblissement* de la fluorescence.

§ 19. **Anomalies présentées par les solutions aux très faibles concentrations.** — La loi de Francis PERRIN est en bon accord avec les mesures de WAWILLOW [²⁶] et de Mlle VITTE [²⁴].

Ces deux auteurs ont toutefois signalé qu'au-dessous d'une certaine concentration, le pouvoir fluorescent varierait très peu, en sorte que la loi ne s'appliquerait que pour des concentrations supérieures à une certaine limite. En étudiant en détail cette région WAWILLOW a trouvé une courbe très aplatie présentant un maximum : le pouvoir fluorescent semble croître jusqu'à une certaine concentration puis décroître ensuite suivant une loi exponentielle.

Cependant, ainsi que nous l'avons montré en collaboration avec A. Bou-

TARIC [2] les anomalies constatées par ces auteurs ne semblent pas absolument en désaccord avec la loi de Francis PERRIN.

Reprenons l'équation (7) (§ 12) :

$$(7) \quad \mathcal{F} = \frac{5\Phi}{a_0 + b_0} [1 - e^{-(a_0 + b_0)Hc}],$$

donnant le flux de fluorescence $\mathcal{F}$ renvoyé dans la direction d'éclairement par une cuve de profondeur H .

Admettons que, conformément à l'hypothèse faite par Francis PERRIN le pouvoir fluorescent Φ puisse être représenté par la relation :

$$\Phi = \Phi_0 e^{-kc}.$$

L'expression [7] devient alors :

$$(11) \quad \mathcal{F} = \frac{5\Phi_0}{a_0 + b_0} e^{-kc} [1 - e^{-(a_0 + b_0)Hc}].$$

On en tire, en désignant par A une constante :

$$(12) \quad \log_e \mathcal{F} = \log_e A - kc + \log_e [1 - e^{-(a_0 + b_0)Hc}].$$

Les divers fluoromètres et notamment celui de Francis PERRIN font connaître la valeur expérimentale de $\log_e \mathcal{F}$ (*). C'est, par suite, la variation de ce terme qui apparaît, d'après les expériences, comme cessant d'être linéaire aux faibles concentrations.

Il résulte bien de l'expression [12] que la variation de $\log_e \mathcal{F}$ en fonction de c ne peut être linéaire que si le 3^o terme est négligeable devant la somme des deux premiers.

Pour étudier la variation de $\log_e \mathcal{F}$ en fonction de c , on peut remarquer que le terme exponentiel $e^{-(a_0 + b_0)Hc}$ même quand il n'est pas négligeable vis-à-vis de l'unité est toujours assez petit vis-à-vis de 1 pour qu'on puisse limiter le développement de $\log_e [1 - e^{-(a_0 + b_0)Hc}]$ à son premier terme et écrire :

$$y = \log_e \mathcal{F} = \log_e A - kc - e^{-(a_0 + b_0)Hc}.$$

la dérivée :

$$y' = -k + (a_0 + b_0)He^{-(a_0 + b_0)Hc},$$

s'annule en passant du positif au négatif pour une valeur de la concentration $c = \sigma$ telle que :

$$(13) \quad \sigma = \frac{1}{(a_0 + b_0)H} \log_e \frac{(a_0 + b_0)H}{k}.$$

La courbe qui représente les valeurs expérimentales de $\log_e \mathcal{F}$ en fonction de la concentration c de la solution fluorescente commence donc par croître pour

(*) En réalité les appareils sont gradués de manière à donner $\log_{10} \mathcal{F}$ mais ce point ne change rien aux raisonnements qui suivent.

de très faibles valeurs de c , passe par un maximum pour $c = \sigma$, pour décroître ensuite et tendre vers la droite :

$$(14) \quad \log_e \mathcal{F} = \log_e A - kc,$$

ce qui correspond aux résultats expérimentaux.

La valeur σ de c qui correspond au maximum est d'autant plus petite que $(a_0 + b_0)$, H et k sont plus grands. Lorsque le maximum se produit pour de très faibles valeurs de σ , il est peu prononcé et la portion initiale de la courbe, dans la région des faibles concentrations, paraît se confondre avec une sorte de palier de longueur approximativement égale à 2σ .

La valeur de σ et par suite la longueur du palier diminuent : 1) à mesure que croît la profondeur H de la cuve ce qui explique que le maximum soit beaucoup moins net dans les expériences faites avec le fluoromètre de Francis PERRIN que dans celles de WAWILOW faites avec des cuves très minces ; 2) à mesure que le pouvoir absorbant $(a_0 + b_0)$ de la solution et le coefficient k qui caractérise la décroissance exponentielle du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration sont plus grands.

§ 20. Relation entre le maximum de l'intensité de fluorescence et la loi de l'optimum. — L'existence d'un maximum, dans le cas des solutions très diluées, pour le logarithme de l'intensité de fluorescence des cuves, peut se rattacher à la loi de l'optimum de fluorescence d'après laquelle une solution fluorescente en couches très minces présente un maximum de fluorescence pour une certaine concentration.

Reprenons l'expression (12) :

$$\log_e \mathcal{F} = \log_e A - kc + \log_e [1 - e^{-(a_0 + b_0)Hc}],$$

La dérivée s'annule en passant du positif au négatif pour une valeur σ de la concentration c :

$$(15) \quad \sigma = \frac{1}{(a_0 + b_0)H} \log_e \left[1 + \frac{(a_0 + b_0)H}{k} \right].$$

a) Lorsque H est très petit, $\frac{(a_0 + b_0)H}{k}$ étant petit vis-à-vis de 1

On retrouve la valeur :

$$\sigma = \frac{1}{k} = c_m,$$

de la concentration qui traduit la loi de l'optimum (§ 18).

b) Si H n'est pas très petit la valeur σ de la concentration relative au maximum de la lumière de fluorescence dépend d'une manière complexe du produit :

$$x = (a_0 + b_0)H,$$

qui représente la somme des pouvoirs absorbants de la cuve pour la radiation excitatrice et la radiation de fluorescence.

L'équation (15) s'écrit :

$$(15') \quad \sigma = \frac{1}{x} \log_e \frac{k+x}{k}.$$

Pour x infini, $\lim \sigma = 0$.

Avec des solutions très diluées, prises sous une épaisseur assez grande, en sorte que x s'il ne peut être considéré comme infini soit du moins notable, le maximum de fluorescence se produira pour de très faibles concentrations ce qui pourrait fournir une interprétation des résultats expérimentaux obtenus par WAWILOW, par M^{lle} VITTE et par nous-mêmes (§ 25 et seq.).

Dans le cas le plus général, on a :

$$(16) \quad \frac{d\sigma}{dx} = \frac{1}{x^2} \left[-\log_e \left(1 + \frac{x}{k} \right) + \frac{\frac{x}{k}}{1 + \frac{x}{k}} \right].$$

Cette expression est toujours négative.

Quand x croît de 0 à l'infini, σ décroît donc constamment de $\frac{1}{k}$ à 0.

Désignons par c_m la valeur du maximum pour une cuve infiniment mince :

$$(17) \quad c_m = \frac{1}{k}, \quad \frac{\sigma}{c_m} = \frac{k}{x} \log_e \left(1 + \frac{x}{k} \right),$$

$\frac{\sigma}{c_m}$ ne dépend donc que de $\frac{x}{k} = \frac{(a_0 + b_0)H}{k}$.

Connaissant l'épaisseur de la cuve, la constante k et les coefficients d'absorption pour la lumière excitatrice et la lumière de fluorescence d'une solution de concentration égale à l'unité, la relation précédente donne la fraction de la concentration c_m pour laquelle se produira le maximum de la lumière de fluorescence de la cuve considérée.

c) On indique parfois que l'intensité de fluorescence croît dans le même sens que la concentration. On voit par ce qui précède que ceci n'est exact que si l'on considère des cuves de faibles épaisseurs. Dès que l'épaisseur de la cuve devient un peu considérable, la valeur relative au maximum étant petite, on constate que, pour toutes les concentrations sur lesquelles on peut pratiquement opérer, l'intensité de fluorescence diminue au contraire lorsque la concentration croît.

Pour des valeurs très petites de c l'expression (7) donnant le flux de fluorescence peut s'écrire, en limitant à leur premier terme les développements des exponentielles :

$$(18) \quad \mathcal{F} = 3\Phi_0[1 - kc]Hc,$$

qui, pour de très faibles valeurs de la concentration, croît proportionnellement

à cette concentration c et à l'épaisseur H de la cuve, c'est-à-dire au nombre de molécules rencontrées par le faisceau incident et dont on reçoit l'émission de fluorescence.

§ 21. **Fluorescence d'une cuve examinée latéralement.** — Considérons une cuve parallélépipédique ABCD de section rectangulaire, contenant une solution fluorescente de concentration c , recevant, par unité de surface, un flux incident $\mathcal{J}$ normalement à la face AB (figure 4).

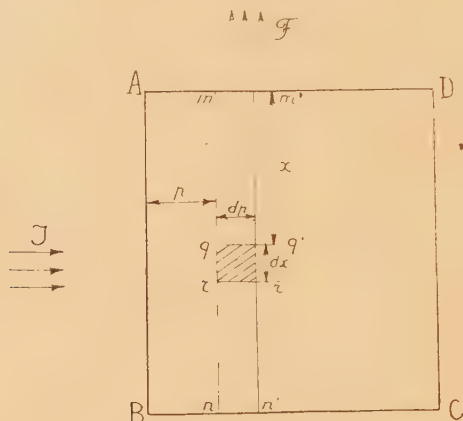


Fig. 4.

Examinons la lumière émise par fluorescence dans une direction normale à la face AD perpendiculaire à la face éclairée. Désignons par P la profondeur de la cuve parallèlement à la direction du faisceau incident, par H son épaisseur parallèlement à la direction suivant laquelle on observe la fluorescence et par L l'autre dimension.

Calculons le flux $\mathcal{F}$, par unité de surface, du faisceau de lumière de fluorescence provenant d'une bande d'épaisseur dp située à la distance p de la face d'incidence et parallèle à cette face.

Le flux i atteignant la tranche $mm'nn'$, à la profondeur p , est :

$$i = \mathcal{J}e^{-ap}.$$

a désignant le coefficient d'absorption de la solution pour la radiation excitatrice.

Un élément de volume parallélépipédique $qq'rr'$ situé à la distance x de la face d'émergence et d'épaisseur dx suivant cette direction, ayant pour côtés dx , dp et L émettra par fluorescence un flux $i \varphi L dx dp$ dont il sort la fraction e^{-bx} , b désignant le coefficient d'absorption pour la radiation de fluorescence.

Le flux $\mathcal{F}$ émis par unité de surface de la face AD à la profondeur p est :

$$\mathcal{F} = \mathcal{J}\varphi e^{-ap} \int_0^H e^{-bx} dx,$$

ou, en posant comme on l'a fait précédemment :

$$a = a_0c, \quad b = b_0c, \quad \varphi = c\Phi,$$

$$(19) \quad \mathcal{F} = \frac{\mathcal{I}\Phi}{b_0} e^{-a_0pc} [1 - e^{-b_0Hc}].$$

L'expression générale que nous venons d'établir s'accorde parfaitement avec les résultats expérimentaux de HATTWICH [6] sur la variation de l'intensité de la lumière de fluorescence émise par des solutions de sulfate de quinine et de fluorescéine, en fonction de la profondeur à laquelle on effectue la mesure.

Signalons également qu'une étude analogue a permis à PIENKOWSKI et JABLONSKI [18] de mettre au point une méthode de mesure du coefficient d'absorption des solutions fluorescentes basée sur la décroissance de l'intensité de la lumière de fluorescence en fonction de la profondeur.

G. LÉPINE [8] étudiant l'intensité de la lumière émise latéralement par différentes solutions fluorescentes, a signalé que cette intensité croît proportionnellement à la concentration c de la matière fluorescente pour de très faibles valeurs de celle-ci.

Nous pouvons aisément interpréter ce résultat. Reprenons, en effet, l'expression (19) et posons :

$$\Phi = \Phi_0 e^{-kc},$$

On a :

$$(20) \quad \mathcal{F} = \frac{\mathcal{I}\Phi_0}{b_0} e^{-(k+a_0p)c} [1 - e^{-b_0Hc}].$$

Pour de très faibles valeurs de la concentration c :

$$(21) \quad \mathcal{F} = \mathcal{I}\Phi_0 [1 - (k + a_0p)c] Hc.$$

Le flux de fluorescence croît proportionnellement au produit Hc , c'est-à-dire au nombre de molécules de la matière fluorescente qui émettent le faisceau de fluorescence que l'on examine.

§ 22. De l'équation (20) on tire :

$$(22) \quad \log_e \mathcal{F} = \log_e \frac{\mathcal{I}\Phi_0}{b_0} - (k + a_0p)c + \log_e [1 - e^{-b_0Hc}].$$

Le maximum a lieu pour :

$$(23) \quad k + a_0p = (k + a_0p + b_0H)e^{-b_0Hc}.$$

D'où l'on tire, pour la valeur τ de la concentration qui correspond à l'optimum de fluorescence :

$$(24) \quad \tau = \frac{1}{b_0H} \log_e \left[\frac{k + a_0p + b_0H}{k + a_0p} \right] = \frac{1}{b_0H} \log_e \left[1 + \frac{b_0H}{k + a_0p} \right].$$

Si H et p sont très petits, on retrouve pour la concentration relative à

l'optimum la même valeur $\frac{1}{k}$ que pour les solutions d'épaisseur infiniment petite examinées suivant la direction d'éclairement.

Si H seulement est petit, c'est-à-dire si l'on utilise une cuve ayant une épaisseur faible dans la direction perpendiculaire à celle du faisceau incident, les autres dimensions pouvant être quelconques, la valeur de σ devient :

$$(25) \quad \sigma = \frac{1}{k + a_0 p}.$$

La concentration donnant l'optimum de fluorescence dépendra de la profondeur p traversée par le faisceau incident avant d'atteindre l'élément examiné.

Pour une cuve d'épaisseur H quelconque l'optimum aura lieu pour des valeurs de la concentration variables avec p . Si l'examen est pratiqué à la profondeur p , on l'observera pour :

$$(26) \quad \sigma = \frac{1}{b_0 H} \log_e \left[1 + \frac{b_0 H}{k + a_0 p} \right].$$

Pour des valeurs de H relativement faibles, on peut développer $\log_e \left[1 + \frac{b_0 H}{k + a_0 p} \right]$ en limitant le développement aux deux premiers termes :

$$(27) \quad \sigma = \frac{1}{k + a_0 p} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{b_0 H}{k + a_0 p} \right].$$

Pour une profondeur donnée p , la concentration relative à l'optimum diminue linéairement avec l'épaisseur H suivant laquelle la cuve est examinée.

§ 23. Détermination expérimentale du coefficient d'affaiblissement de la fluorescence. — On peut obtenir la valeur du coefficient k qui caractérise une substance du point de vue de la fluorescence par différentes méthodes.

A) Supposons que l'on étudie la lumière de fluorescence émise par une solution déterminée dans la direction du rayonnement exciteur. Les remarques précédentes montrent que la concentration pour laquelle s'observe l'optimum dépend généralement de l'épaisseur.

1) Pour des épaisseurs H de la cuve faibles mais non infiniment petites on peut, dans l'expression (15) qui donne la valeur σ pour laquelle se produit le maximum d'intensité de la fluorescence, développer $\log_e \left[1 + \frac{(a_0 + b_0)H}{k} \right]$ en fonction des puissances croissantes de H . Limitant le développement aux deux premiers termes, on aura :

$$(28) \quad \sigma = \frac{1}{k} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{(a_0 + b_0)H}{k} \right].$$

Avec des cuves de faible épaisseur, la concentration pour laquelle s'observe le maximum de la fluorescence diminue d'une manière sensiblement linéaire en fonction de l'épaisseur.

On peut donc obtenir la valeur du coefficient k en déterminant les concentrations σ du maximum de fluorescence pour diverses épaisseurs relativement faibles de la cuve et en extrapolant linéairement les résultats jusqu'à une valeur nulle de cette épaisseur : la concentration relative à une épaisseur nulle donne $\frac{1}{k}$.

2) Une autre méthode consiste à opérer sur des cuves très épaisses. C'est celle que met en œuvre le fluoromètre de Francis PERRIN. En représentant la variation du logarithme de l'intensité de fluorescence $\log_e \mathcal{F}$ en fonction de la concentration c de la substance fluorescente on doit obtenir une droite de coefficient angulaire égal à $-k$.

Cette méthode a l'avantage de ne préjuger en rien des limites entre lesquelles est applicable la loi de décroissance exponentielle du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration. A partir des mesures faites au fluoromètre, on peut tracer la courbe représentant $\log_e \mathcal{F}$ en fonction de la concentration c de la matière fluorescente. En relevant par un procédé graphique le coefficient angulaire de la portion rectiligne, on en déduit k . Pour plus de précision, nous calculons également ce coefficient par une méthode de moyennes.

B) Supposons que l'on étudie la lumière de fluorescence émise par une solution dans la direction perpendiculaire à celle du rayonnement incident. On a (§ 22) :

$$(29) \quad \log_e \mathcal{F} = \log_e \frac{5\Phi_0}{b_0} - (k + a_0 p)c + \log_e [1 - e^{-b_0 Hc}].$$

En utilisant une cuve assez épaisse dans la direction de l'observation on peut négliger $e^{-b_0 Hc}$ devant l'unité. L'expression (29) devient :

$$(30) \quad \log_e \mathcal{F} = C^{\text{te}} - (k + a_0 p)c.$$

Posons :

$$(31) \quad k + a_0 p = G.$$

En traçant pour différentes profondeurs p , les droites représentant $\log_e \mathcal{F}$ en fonction de la concentration c en matière fluorescente, on déduira, dans chaque cas, la valeur de G . On pourra alors tracer la droite représentée par l'équation (31). L'ordonnée à l'origine de cette droite est égale à k .

§ 24. Remarque relative à la détermination des pouvoirs fluorescents limites. — Nous avons vu (§ 19) que, d'une manière générale, le fluoromètre F. P. fait connaître la valeur :

$$\log_e \mathcal{F} = \log_e \frac{5\Phi_0}{(a_0 + b_0)} - kc + \log_e [1 - e^{-(a_0 + b_0)Hc}],$$

donnant le logarithme du flux de fluorescence renvoyé par la cuve contenant la solution étudiée dans la direction du rayonnement incident.

En supposant la cuve assez épaisse pour que l'on puisse négliger $e^{-(a_0 + b_0)Hc}$ devant l'unité, on a, en désignant par A' une constante :

$$(32) \quad \log_e \mathcal{F} = A' + \log_e \frac{\Phi_0}{a_0 + b_0} - k'c.$$

La droite représentative de $\log_e \mathcal{F}$ en fonction de la concentration c en matière fluorescente, pour un solvant donné, coupe l'axe des ordonnées pour une valeur de celles-ci égale à :

$$Y = \log_e \frac{\Phi_0}{a_0 + b_0} + A'.$$

Nous désignerons par pouvoir fluorescent extrapolé la valeur Φ_0 fournie par cette méthode pour ne préjuger en rien de la loi de variation du pouvoir fluorescent aux très faibles concentrations.

Supposons que dans un autre solvant les valeurs de a_0 et de b_0 deviennent respectivement égales à a'_0 et b'_0 ; soient Φ'_0 le pouvoir fluorescent extrapolé et k' le coefficient d'affaiblissement relatif à ce solvant, on a :

$$\log_e \mathcal{F} = A' + \log_e \frac{\Phi'_0}{a'_0 + b'_0} - k'c.$$

L'ordonnée à l'origine de la droite obtenue en portant $\log_e \mathcal{F}$ en fonction de c est :

$$Y' = \log_e \frac{\Phi'_0}{a'_0 + b'_0} + A'.$$

La différence des ordonnées à l'origine représente la quantité :

$$(33) \quad Y' - Y = \log_e \frac{\Phi'_0}{\Phi_0} \frac{a_0 + b_0}{a'_0 + b'_0},$$

C'est l'expression que l'on obtient à partir des mesures faites au fluoromètre.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. BĂNOV (A. W.). — *Zeit. f. Phys.*, t. **58**, p. 811, 1929.
2. BOUTARIC (A.) et BOUCHARD (J.). — *J. d. Phys.*, 7^e série, t. **4**, p. 324, 1933.
3. CARELLI et PRINGSHEIM. — *Zeit. f. Phys.*, t. **18**, p. 317, 1923.
4. EISENBRAND (J.). — *Zeit. f. Phys. Chem.*, A **144**, p. 441, 1929.
5. GAVIOLA (E.) et PRINGSHEIM (P.). — *Zeit. f. Phys.*, t. **24**, p. 24, 1924.
6. HATTWICH (J.). — *Sitz. K. Akad. Wiss. Wien*.
7. KAYSER (H.). — *Handbuch der Spectroscopie*, t. **4**, p. 839, 1908.
8. LÉPINE (G.). — *Ann. Phys.*, 9^e série, t. **4**, p. 207, 1915.
9. LEWSCHIN (W. L.). — *Zeit. f. Phys.*, t. **26**, p. 274, 1924.

10. LEWSCHIN (W. L.). — *Zeit. f. Phys.*, t. **43**, p. 230, 1927.
 11. LEWSCHIN (W. L.). — *J. d. Chim. Phys. russe*, t. **2**, p. 641, 1931.
 12. MASCART (E.). — *Traité d'Optique*, t. **3**, p. 175, Paris, 1893.
 13. MERRIT (E.). — *Jour. Opt. Soc. Amer.*, t. **12**, p. 613, 1926.
 14. MITRA (S. M.). — *Indian Journ. of Phys.*, t. **8** (3^o), p. 171, 1933.
 15. PERRIN (Francis). — *Thèses*, Paris, série A, n^o 1214, 1929.
 16. PERRIN (Francis). — *Ann. Phys.*, t. **17**, p. 283, 1932.
 17. PERRIN (Jean). — *C. R.*, **177**, p. 469, 1923.
 18. PIENKOWSKI (S.) et JABLONSKI (A.). — *J. d. Phys.*, t. **6**, p. 177, 1925.
 19. STENGER (F.). — *Wied. Ann.*, t. **28**, p. 201, 1886.
 20. STOKES (G. G.). — *Pogg. Ann.*, t. **87**, p. 480, 1852 et t. **91**, p. 158, 1854.
 21. STOKES (G. G.). — *Pogg. Ann.*, t. **96**, p. 522, 1856.
 22. STOKES (G. G.). — *Phil. Transact.*, t. **142**, p. 541, 1852.
 23. STOKES (G. G.). — *Phil. Transact.*, t. **143**, p. 353, 1853.
 24. VITTE (M^{lle} S.). — *J. d. Chim. Phys.*, t. **26**, p. 276, 1929.
 25. WALTER (B.). — *Wied. Ann.*, t. **36**, p. 518, 1889.
 26. WAWILOW (S. J.). — *Zeit. f. Phys.*, t. **31**, p. 750, 1925.
 27. WERNER, MECKLENBURG et VALENTINER. — *Phys. Zeit.*, t. **15**, p. 267, 1914.
-

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU POUVOIR FLUORESCENT EN FONCTION DE LA CONCENTRATION

CHAPITRE I

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU POUVOIR FLUORESCENT EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN MATIÈRE FLUORESCENTE. CAS DE LA FLUORESCÉINE

Nous exposons dans ce chapitre les résultats de mesures relatives à la variation du pouvoir fluorescent de l'uranine en fonction de la concentration de ses solutions en matière fluorescente. Cette étude permet de vérifier quelques-unes des conclusions que nous a suggérées l'examen théorique des conditions expérimentales des mesures et de déterminer par des méthodes différentes le coefficient k qui intervient dans la loi de Francis PERRIN.

§ 25. — L'étude ne peut porter que sur les sels alcalins de la fluorescéine qui seuls sont fluorescents. Effectivement on a remarqué depuis longtemps que la fluorescence des solutions d'uranine, très intense en milieu alcalin, disparaît complètement en milieu acide.

Dans ces conditions il est indispensable, pour étudier le pouvoir fluorescent des solutions d'uranine, d'opérer à p_H constant. En outre, l'influence de la concentration en ions H^+ sur le pouvoir fluorescent doit faire l'objet d'une étude particulière (§ 30).

La courbe de la figure 5 résume les mesures faites à la température de 15° (*) sur des solutions d'uranine de différentes concentrations c exprimées en g de fluorescéine acide par cm^3 de solution. On a porté en ordonnées l'abscisse x de la position du coin photométrique du fluoromètre de Francis Perrin correspon-

(*) Nous étudions plus loin l'influence de la température sur le pouvoir fluorescent. Un écart de température de 5° entraîne une variation de pouvoir fluorescent toujours inférieure à l'erreur expérimentale relative à la mesure photométrique.

dant à l'égalité d'éclairement des plages lumineuses (*). Les mesures ont porté sur des solutions de NaOH , de $\text{CO}^3\text{Na}^2 \frac{\text{N}}{10}$, de KOH et de $\text{CO}^3\text{K}^2 \frac{\text{N}}{10}$. Les résultats sont identiques (**).

D'après la théorie du fluoromètre, on obtient le logarithme du quotient des pouvoirs fluorescents de deux solutions de concentrations c et c' par différence des abscisses du coin photométrique correspondant à ces concentrations.

Comme l'ont indiqué divers expérimentateurs, la courbe obtenue en portant x en fonction de c (fig. 5) débute par un palier. Le pouvoir fluorescent Φ

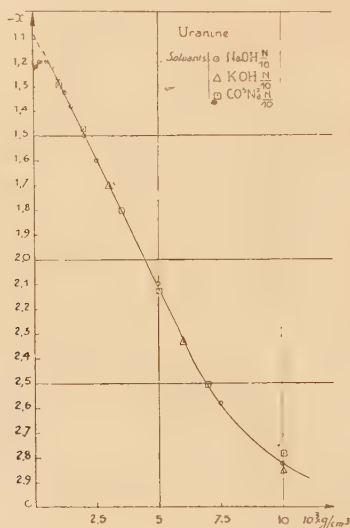


Fig. 5.

rapporté à l'unité de masse paraît rester constant jusqu'à une certaine concentration (environ $0,65 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$) avant que commence la décroissance qui suit remarquablement la loi de Francis PERRIN tout au moins jusqu'à une concentration de $7 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ environ.

Par extrapolation, on peut obtenir la valeur x_0 de l'abscisse du coin photométrique correspondant au pouvoir fluorescent extrapolé Φ_0 rapporté à l'unité de masse de fluorescéine pour une concentration nulle. Dans le cas actuel, on

(*) La solution étalon était constituée par de l'uranine de concentration $c = 10^{-3}$ dans la soude décinormale.

(**) Nous avons pu comparer les résultats obtenus avec la fluorescéine Merck servant à nos recherches à un produit de provenance différente et de grande pureté préparé par MM. DURAND et HUGUENIN de Bâle. Ce produit avait été confié à M. le Professeur BOUTARIC par le regretté Camille MATIGNON qui avait bien voulu s'intéresser à nos recherches et dont nous nous faisons un devoir de saluer ici la mémoire.

Il y a concordance complète entre les résultats.

trouve $x_0 = 1,08$. Dans tous les résultats ultérieurs nous rapporterons les valeurs des pouvoirs fluorescents de l'uranine à celle de Φ_0 par la formule :

$$(1) \quad \log_{10} \frac{\Phi}{\Phi_0} = x_0 - x = 1,08 - x,$$

qui donnera Φ à partir de la mesure de x .

§ 26. **Remarques relatives à la mesure des pouvoirs fluorescents aux faibles concentrations.** — Il apparaît bien dans les résultats obtenus par différents auteurs (§ 19) et par nous-mêmes que Φ reste sensiblement constant lorsque la concentration est inférieure à une certaine valeur c_0 .

WAWILOW [10] avait proposé la loi curieuse :

$$\begin{array}{ll} \Phi = \Phi_0 & \text{pour } c \leq c_0 \\ \Phi = \Phi_0 e^{-k(c-c_0)} & \text{pour } c > c_0, \end{array}$$

pour traduire de manière plus exacte la décroissance du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration et l'anomalie qu'elle semble présenter.

En réalité la correction correspondante est peu importante et surtout difficile à préciser. L'étude de la portion de courbe comprise entre les abscisses c et c_0 ne peut être faite dans de bonnes conditions car les écarts relatifs à $\log \Phi$ ne dépassent guère les erreurs expérimentales.

Ainsi que nous l'avons montré antérieurement (§ 19), pour des cuves dont l'épaisseur est relativement faible comme c'était le cas dans les expériences de WAWILOW, il semble qu'il soit inutile de modifier la formule de Francis PERRIN qui paraît suffire à représenter les résultats expérimentaux. Il nous a été impossible de vérifier les résultats de WAWILOW faute de données expérimentales suffisantes mais nous avons pu constater dans nos expériences faites avec le fluoromètre F. P. dans lequel les cuves avaient une épaisseur assez considérable (2,5 cm.) que l'existence du palier s'accorde sensiblement avec la loi de Francis PERRIN à condition d'utiliser, pour représenter le flux de fluorescence, la formule correcte que nous avons établie au § 12 exprimant le flux de fluorescence $\mathcal{F}$ par unité de surface provenant d'une cuve d'épaisseur H (*) :

$$(2) \quad \mathcal{F} = \frac{J}{a_0 + b_0} \Phi [1 - e^{-(a_0 + b_0)Hc}],$$

on en tire :

$$(3) \quad \log_e \mathcal{F} = \log_e A + \log_e \Phi + \log_e [1 - e^{-(a_0 + b_0)Hc}].$$

L'erreur que l'on commet sur $\log \mathcal{F}$ en négligeant $e^{-(a_0 + b_0)Hc}$ devant 1 revient, comme ce terme est toujours petit, à poser :

$$\log_e [1 - e^{-(a_0 + b_0)Hc}] = 0,$$

(*) Cette formule établie pour un faisceau parallèle peut s'appliquer approximativement au cas du fluoromètre, les rayons étant peu inclinés sur l'axe.

c'est-à-dire, en limitant le développement au premier terme, à négliger $e^{-(a_0 + b_0)Hc}$ dans l'évaluation de $\log_e \mathcal{F}$. L'erreur qu'entraîne cette simplification dans l'évaluation de $\log_e \mathcal{F}$ sera donc : $e^{-(a_0 + b_0)Hc}$.

Si l'on veut connaître $\log \mathcal{F}$ avec une erreur absolue égale à 0,01, il faudra donc que l'on ait :

$$e^{-(a_0 + b_0)Hc} < 0,01,$$

c'est-à-dire que pour des valeurs données de $a_0 + b_0$ et de H , on devra avoir :

$$(4) \quad c > \frac{2}{H(a_0 + b_0) \cdot \log_{10} e}.$$

§ 27. Pour déterminer la concentration minima sous laquelle il est possible d'effectuer une mesure certaine du pouvoir fluorescent, nous avons relevé, pour les longueurs d'onde 5050 UA et 5400 UA, les densités optiques h et j des différentes solutions d'uranine qui ont servi à la détermination de la variation du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration en uranine. Nous avons utilisé pour cette étude un spectrophotomètre JOBIN et YVON. De h et j nous avons déduit une valeur approchée des coefficients d'absorption a_0 et b_0 . Nous avons obtenu :

$$a_0 = 1,86 \cdot 10^3, \quad b_0 = 0,81 \cdot 10^3.$$

Avec une cuve de profondeur : $H = 2,5$ cm, on trouve pour le second membre de l'inégalité (4) :

$$c = 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3.$$

C'est bien pour des concentrations de cet ordre qu'apparaît le palier relatif au pouvoir fluorescent déduit des mesures faites au fluoromètre. Au-dessous de cette concentration, la valeur de $\log \mathcal{F}$ fournie par le fluoromètre ne peut, en toute rigueur, être prise comme mesure de $\log \Phi$ dans les conditions où cette grandeur a été définie.

Toutefois ce raisonnement ne permet pas d'affirmer que $\log \Phi$ diminue effectivement suivant une loi linéaire jusqu'aux plus faibles concentrations.

§ 28. Coefficient d'affaiblissement de la fluorescence. — En calculant le coefficient k de la formule de FRANCIS PERRIN par la méthode que nous avons indiquée antérieurement on obtient :

$$k = 0,488 \cdot 10^3.$$

Ce coefficient caractérise la décroissance exponentielle du pouvoir fluorescent de l'uranine en solution alcaline de basicité $\frac{N}{10}$ à la température de 15°.

On a finalement :

$$\Phi = \Phi_0 e^{-0,488 \cdot 10^3 c}.$$

§ 29. Autre méthode de détermination du coefficient d'affaiblissement k .

Cas de la fluorescence d'une cuve examinée latéralement. — Nous avons indiqué (§ 23, B) le principe d'une méthode toute différente de détermination du coefficient k , basée sur l'étude de la lumière de fluorescence émise dans une direction perpendiculaire au faisceau incident. Nous nous sommes proposé d'appliquer cette méthode grâce à l'emploi d'un photomètre JOBIN et YVON que nous avons spécialement modifié.

Cet appareil est utilisé dans les conditions où il permet de faire des mesures de diffusion latérale. Une plate-forme supporte la cuve contenant la solution fluorescente éclairée par un faisceau lumineux de rayons parallèles couvrant entièrement la face AB ($H = 3$ cm.). La lumière excitatrice est fournie par un arc électrique et filtrée par un écran bleu identique à celui que nous utilisons avec le fluoromètre de Francis PERRIN.

On pratique l'examen à la profondeur p à travers une fente F (largeur : 0,2 cm., hauteur : 1 cm.) découpée dans un écran opaque E . La longueur p est comptée de la face intérieure de la glace AB jusqu'au milieu de la fente. On peut modifier p en déplaçant la cuve parallèlement à l'écran opaque (fig. 6).

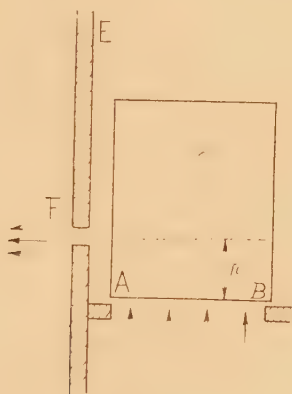


Fig. 6.

Le faisceau de comparaison du photomètre est fourni par le flux de fluorescence émis par une cuve contenant une solution invariable de la matière fluorescente étudiée, ce qui constitue un étalon de couleur convenable. C'est sur ce faisceau qu'agit le dispositif d'affaiblissement du flux lumineux obtenu par le croisement de deux nicols.

Les deux faisceaux tombent sur un cube de Lummer et sont examinés au moyen d'une lunette à travers un écran jaune qui élimine la lumière excitatrice diffusée ou réfléchi.

Étudions deux solutions différentes ; soient a_1 et a les valeurs successives des angles des sections principales des nicols lorsque l'égalité d'éclairement des

plages photométriques est réalisée, $\mathcal{F}_1$ et $\mathcal{F}$ les flux de fluorescence émis à travers la fente F dans les deux expériences, on a :

$$(5) \quad \log_{10} \frac{\mathcal{F}}{\mathcal{F}_1} = 2 \operatorname{colog} \sin a - 2 \operatorname{colog} \sin a_1.$$

Les résultats obtenus avec des solutions alcalines ($\text{NaOH} \frac{\text{N}}{10}$) d'uranine de différentes concentrations, étudiées à des profondeurs variables, sont résumés par les graphiques de la figure 7. On a pris arbitrairement $\mathcal{F}_1 = 1$ pour une solution de concentration $c = 1.10^{-3} \text{ g/cm}^3$ examinée à la profondeur : $p = 1 \text{ cm}$.

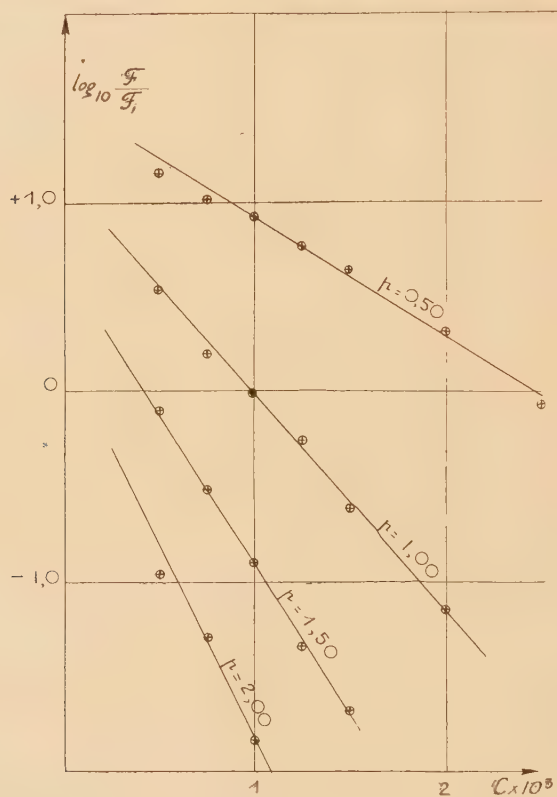


Fig. 7.

A condition d'opérer avec une cuve assez épaisse dans la direction de l'observation, le logarithme du flux de fluorescence émis par unité de surface, à la profondeur p , est donné par l'équation (§ 23, B) :

$$(6) \quad \log_e \mathcal{F} = \text{const.} - (k + a_0 p)c.$$

Posons :

$$(7) \quad k + a_0 p = G.$$

G est précisément le coefficient angulaire des droites obtenues (fig. 7).

L'examen de la figure 8 où l'on a représenté G en fonction de p montre que la formule (7) est vérifiée. L'ordonnée à l'origine de la droite représentée

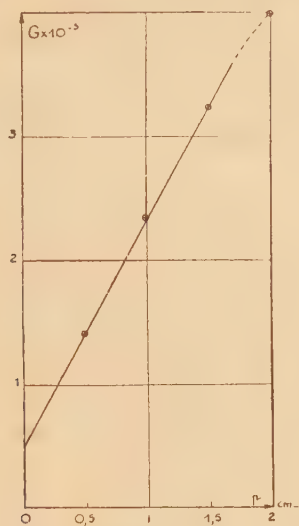


Fig. 8.

par cette équation fournit une valeur approchée du coefficient k . On trouve :

$$k = 0,5 \cdot 10^3,$$

résultat en bon accord avec celui que nous avons obtenu plus haut.

CHAPITRE II

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN IONS H^+ DES SOLUTIONS SUR LE POUVOIR FLUORESCENT

§ 30. Certaines substances présentent des intensités de fluorescence très variables suivant qu'elles se trouvent en solution acide ou en solution basique. Il est bien connu par exemple que les solutions de sulfate de quinine ne sont fluorescentes qu'en présence d'un excès d'acide sulfurique. Au contraire les dérivés de la fluorescéine (uranine, éosine, érythrosine) ne sont fluorescents qu'en milieu alcalin (*).

De même que pour le virage des réactifs colorés, on constate d'ailleurs non point de brusques variations de la fluorescence lorsqu'on passe d'un milieu acide à un milieu alcalin, mais l'existence de zones où l'intensité de la fluorescence varie progressivement.

DESHA, SCHERRIL et HARRISON [2] étudiant la fluorescence de divers acides sulfoniques ont remarqué une analogie entre les courbes de la fluorescence et celles de la dissociation électrolytique de ces acides faibles en fonction de la concentration en ion H^+ . EISENBRAND [3] a étudié dans le même sens la métoxy-quinoléine, le β -naphthol et la quinine.

Nous nous sommes proposé d'envisager systématiquement l'influence de la concentration en ions H^+ sur la fluorescence des solutions d'uranine. Nous avons choisi cette substance tant pour sa sensibilité extrême au p_H que pour son grand pouvoir fluorescent. Cette dernière condition donne la possibilité de faire des mesures suffisamment précises dans la région qui correspond à la décroissance brusque du pouvoir fluorescent lorsque le coefficient p_H des solutions diminue.

§ 31. Influence de la concentration en ions H^+ sur le pouvoir fluorescent de la fluorescéine en solution aqueuse. — Nous avons effectué les mesures photométriques sur des séries de solutions de concentration constante en fluorescéine acide et de coefficient p_H variable, à la température de 15° C. On amenait chaque solution au p_H convenable en incorporant au mélange une certaine quantité de base ou d'acide (**).

(*) On admet généralement que la molécule de fluorescéine peut exister sous deux formes tautomères dont l'une seulement est fluorescente.

(**) Nous montrerons ultérieurement (V^e Partie) que la présence, en faible quantité, des sels alcalins des acides que nous utilisons dans cette étude ne modifie en rien le pouvoir fluorescent des solutions d'uranine.

Nous avons mesuré le coefficient p_H des différentes solutions étudiées au moyen de l'électrode à hydrogène et de l'électrode à quinhydrone (*). Dans les deux procédés nous utilisons à l'autre extrémité de la chaîne, l'électrode au calomel à KCl saturé.

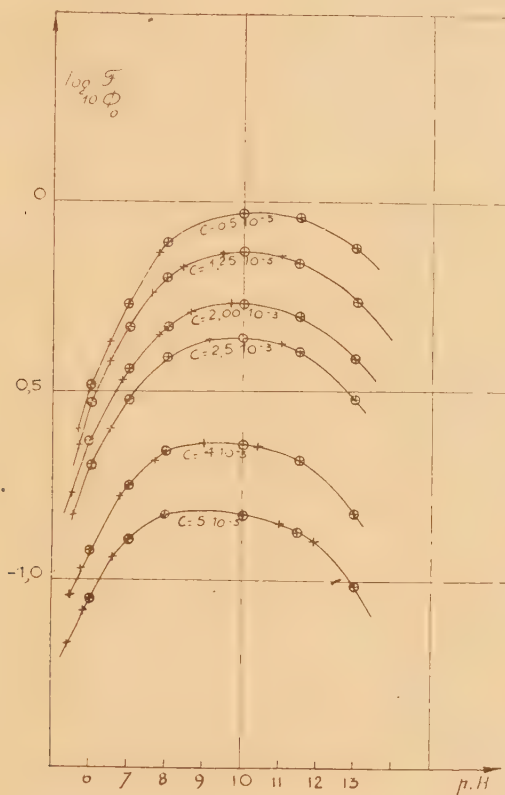


Fig. 9.

Les résultats fournis par l'électrode à hydrogène présentent, notamment en milieu alcalin, des anomalies importantes, attribuables sans doute à la fixation de la matière colorante sur le noir de platine. Les résultats obtenus avec l'électrode à quinhydrone sont beaucoup plus constants.

Les courbes de la figure 9 résument les mesures faites au fluoromètre sur

(*) Soient E la différence de potentiel entre les extrémités de la chaîne constituée par l'électrode au calomel et l'électrode à hydrogène contenant la solution étudiée de p_H inconnu, E_0 la différence de potentiel entre l'électrode au calomel et l'électrode normale en ions H^+ , on a, d'après la formule connue tirée de la théorie de Nernst :

$$p_H = \frac{E - E_0}{0,00019837 T}$$

T étant la température absolue.

Avec la chaîne : électrode au calomel-électrode à quinhydrone, soient e la différence de

des séries de solutions de concentrations c en fluorescéine acide, contenant des quantités variables de NaOH ou de SO^4H^2 . Les déterminations photométriques n'ont pu être poursuivies sur des solutions de p_{H} inférieur à 5,5 environ, l'in-

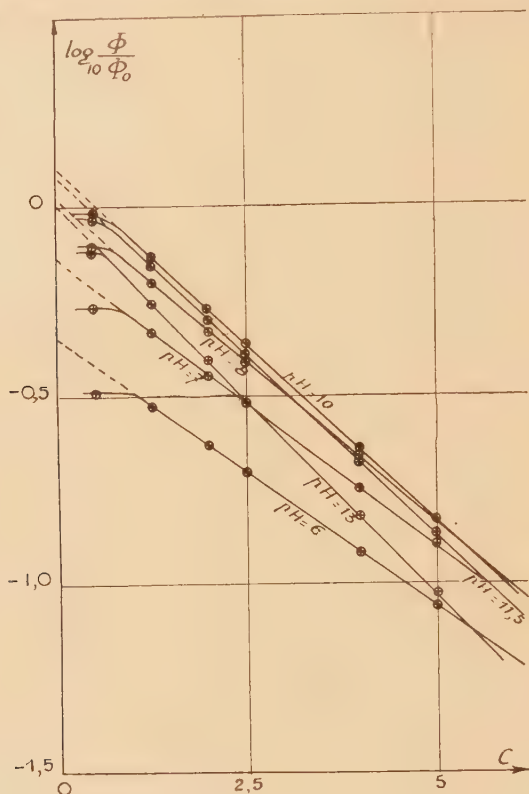


Fig. 10.

tensité de la fluorescence devenant trop faible. On a représenté le logarithme du quotient du flux de fluorescence $\mathcal{F}$ de la solution étudiée au pouvoir fluorescent extrapolé Φ_0 de la solution d'uranine pour $p_{\text{H}} = 13$ (§ 25).

potentiel mesurée, V la différence de potentiel entre l'électrode à quinhydrone et l'électrode normale en ions H^+ on a :

$$E = V - e$$

d'où :

$$p_{\text{H}} = \frac{V - e - E_0}{0,00019837 T}$$

Précision des mesures : Avec le potentiomètre dont nous disposions, fréquemment étalonné au moyen d'un élément Weston, on peut évaluer les f. é. m. à 10^{-3} volts près, ce qui correspond aux températures ordinaires à une approximation de deux unités de la 3^e décimale sur la valeur de p_{H} . Toutefois avec les solutions alcalines d'uranine nous avons dû, à cause des irrégularités signalées, nous contenter de mesures faites à deux ou trois millivolts près ; dans ces conditions, on ne peut répondre que du chiffre des dixièmes sur la valeur du coefficient p_{H} .

Afin de mettre en évidence une influence possible de la nature de l'un des ions, nous avons repris les mêmes expériences en utilisant différentes bases : NaOH, KOH et divers acides : SO_4H^2 , ClH , $\text{CH}_3\text{CO}^2\text{H}$. Dans tous les cas étudiés, pour des solutions de même coefficient p_H , les résultats sont identiques.

Les courbes de la figure 9 montrent que pour des solutions de concentration invariable en fluorescéine et de coefficient p_H décroissant, l'intensité de fluorescence augmente, passe par un maximum, puis décroît ensuite très rapidement lorsque la solution présente une réaction acide.

En relevant par interpolation les valeurs de $\log_{10} \frac{\bar{F}}{\Phi_0}$ pour des solutions présentant un coefficient p_H invariable, on peut tracer la courbe qui représente $\log_{10} \frac{\bar{F}}{\Phi_0}$ en fonction de c , à p_H constant. Les courbes obtenues pour différentes valeurs du coefficient p_H sont reproduites sur la figure 10.

A p_H constant, les coefficients a_0 et b_0 sont bien déterminés et les courbes représentent $\log_{10} \frac{\Phi}{\Phi_0}$ en fonction de c (§ 12), Φ étant le pouvoir fluorescent d'une solution de p_H donné et de concentration c en fluorescéine.

On constate que, pour des solutions de p_H invariable : 1) la loi de Francis Perrin est bien vérifiée ; 2) le coefficient d'affaiblissement k diminue lorsque le coefficient p_H de la série de solutions étudiée diminue.

§ 32. **Interprétation des résultats précédents.** — Le fluorescéine peut être assimilée à un acide faible AH^2 caractérisé par deux constantes de dissociation (*) :

$$(8) \quad \frac{[\text{AH}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}^2]} = K_1.$$

$$(9) \quad \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}^-]} = K_2.$$

Par addition d'une base forte telle que la soude, il se produit un sel A Na^2 (uranine) fortement dissocié. On peut admettre que la dissociation de l'acide est nulle et que celle du sel est totale. La concentration des ions A^- dans la solution est donc sensiblement égale à celle du sel formé.

Supposons que l'ion actif du point de vue de la fluorescence soit l'anion A^- (**); on tire des équations (8) et (9) :

$$(10) \quad [\text{A}^-] = K_1 K_2 \frac{[\text{AH}^2]}{[\text{H}^+]^2}.$$

Posons :

$$[\text{AH}^2] = C_a,$$

(*) En toute rigueur ces relations font intervenir les activités ; nous les supposerons valables pour les concentrations, dans les conditions envisagées.

(**) $[\text{A}]$ représente en réalité la concentration de l'ion sous la forme de constitution où il est fluorescent.

C_a étant la concentration de l'acide libre dans la solution. On a :

$$(11) \quad [A^-] = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} C_a = K_1 K_2 10^{2p} C_a$$

en posant comme il est d'usage :

$$p = -\log_{10} [H^+].$$

Soit c la concentration de fluorescéine acide introduite dans la solution ; on a :

$$c = C_a + [A^-].$$

En portant la valeur de C_a dans l'équation (11), on tire :

$$(12) \quad [A^-] = \frac{K_1 K_2 10^{2p}}{1 + K_1 K_2 10^{2p}} c,$$

Dans l'hypothèse que nous avons faite, la loi de Francis Perrin s'écrit :

$$\Phi = \Phi_0 e^{-K[A^-]},$$

K étant une constante.

En remplaçant $[A^-]$ par sa valeur tirée de l'équation (12) et en prenant les logarithmes des deux membres on a :

$$(13) \quad \log_e \Phi = \log_e \Phi_0 - K \frac{K_1 K_2 10^{2p}}{1 + K_1 K_2 10^{2p}} c.$$

Supposons que la fraction d'acide convertie en sel soit faible, hypothèse qui revient à négliger $K_1 K_2 10^{2p}$ devant l'unité, l'équation précédente s'écrit :

$$(14) \quad \log_e \Phi = \log_e \Phi_0 - K K_1 K_2 10^{2p} c.$$

Les courbes de la figure 10 représentant $\log_{10} \frac{\Phi}{\Phi_0}$ en fonction de c pour $p = \text{Const.}$ sont sensiblement rectilignes et les coefficients angulaires k s'expriment par la formule :

$$(15) \quad k = \frac{K}{\log_{10} e} K_1 K_2 10^{2p}.$$

d'où :

$$(16) \quad \log_{10} k = \text{const.} + 2p,$$

$\log_{10} k$ doit croître linéairement en fonction du p_H .

C'est ce que permet de vérifier l'examen des nombres consignés dans le tableau 1 qui donne pour différentes valeurs du coefficient p_H les coefficients d'affaiblissement k ainsi que $\log_{10} k$.

TABLEAU 1

p_H	k	$\log_{10} k$
6,0	$0,349.10^3$	2,542
7,0	$0,361.10^3$	2,557
8,0	$0,384.10^3$	2,580
10,0	$0,411.10^3$	2,613
11,5	$0,438.10^3$	2,642
13,0	$0,488.10^3$	2,688

La courbe qui représente $\log_{10} k$ en fonction de p_H est sensiblement rectiligne pour des valeurs de p_H comprises entre 6 et 12 environ (fig. 11).

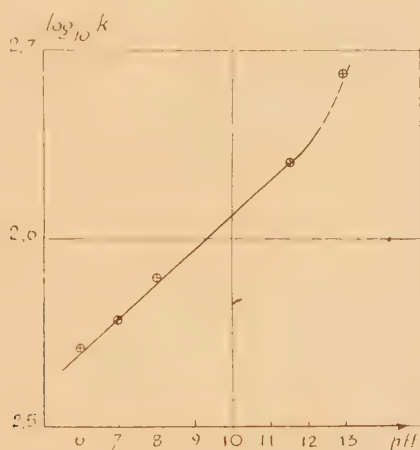


Fig. 11.

Pour des valeurs de p_H inférieures à 6 environ, la loi précédente n'est pas vérifiée. Ce fait peut s'expliquer en remarquant que la concentration des ions A^- devient très faible. On se trouve dans les conditions où la mesure faite au fluoromètre ne correspond pas à la détermination du pouvoir fluorescent (§ 19).

La longueur des paliers diminue lorsque le coefficient p_H augmente ; la concentration limite des ions A^- au-dessous de laquelle les conditions requises pour la mesure du pouvoir fluorescent ne sont plus satisfaites correspond en effet d'après l'équation (12) à une concentration c d'autant plus grande que le coefficient p_H est petit.

Les ordonnées à l'origine des droites représentant $\log_{10} \frac{\Phi}{\Phi_0}$ en fonction de c sont sensiblement les mêmes pour des p_H supérieurs à 8 environ. D'après les remarques faites au § 24, en tenant compte de la diminution des coefficients d'absorption des solutions lorsque le p_H diminue, on peut admettre que le

pouvoir fluorescent extrapolé reste sensiblement constant pour des solutions alcalines et décroît rapidement lorsque les solutions deviennent acides.

§ 33. **Conclusion.** — Pour des solutions de basicité constante le pouvoir fluorescent des solutions d'uranine satisfait à la loi de Francis PERRIN :

$$\Phi = \Phi_0 e^{-kc},$$

lorsque la concentration croît.

Nous avons pu déterminer le coefficient d'affaiblissement k par deux méthodes différentes, en étudiant : 1) la lumière réémise dans la direction du rayonnement excitateur au moyen du fluoromètre de Francis PERRIN ; 2) la lumière réémise latéralement à l'aide d'un photomètre que nous avons spécialement modifié pour ces mesures.

Le coefficient d'affaiblissement k diminue lorsque la concentration en ions H^+ des solutions augmente. Pour des solutions de coefficient p_H compris entre 6 et 12 environ, $\log_{10} k$ est une fonction linéaire de p_H . Ces résultats peuvent être rattachés aux considérations relatives à la dissociation électrolytique de la substance fluorescente.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. BOUTARIC (A.) et BOUCHARD (J.). — *J. d. Phys.*, 7^e série, t. **4**, p. 324, 1933.
 2. DESHA (L. S.), SCHERRIL (R. E.) et HARRISON (L. M.). — *J. Amer. Soc.*, t. **48**, p. 1493, 1926.
 3. EISENBRAND (J.). — *Zeit. f. Phys. Chem.*, A, **144**, p. 441, 1929.
 4. PERRIN (Francis). — *C. R.*, t. **178**, p. 1978, 1924.
 5. PERRIN (Jean). — *Ann. Phys.*, 9^e série, t. **11**, p. 5, 1919.
 6. PRINGSHEIM (P.). — *Fluorescenz und Phosphorescenz* (3^e édition), J. Springer, Berlin, 1928.
 7. VITTE (M^{lle} S.). — *J. de Chim. Phys.*, t. **26**, p. 276, 1929.
 8. VOLMAR (Y.). — *Bull. Soc. Chim. de France*, 4^e série, t. **42**, p. 302, 1927.
 9. VOELMAR et MATHIS. — *Bull. Soc. Chim. de France*, 4^e série, t. **53**, p. 385, 1933 et t. **51**, p. 441, 1932.
 10. WAWILOW (S. J.). — *Zeit. f. Phys.*, t. **31**, p. 750, 1925.
-

TROISIÈME PARTIE

INFLUENCE DU POUVOIR INDUCTEUR SPÉCIFIQUE SUR LE POUVOIR FLUORESCENT

CHAPITRE PREMIER

INFLUENCE DU POUVOIR INDUCTEUR SPÉCIFIQUE DU SOLVANT SUR LA DÉCROISSANCE DU POUVOIR FLUORESCENT EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN MATIÈRE FLUORESCENTE. — CAS DE L'URANINE

§ 34. — On a remarqué depuis longtemps que la nature du solvant exerce une influence importante sur la fluorescence. De nombreux auteurs ont comparé les intensités de fluorescence présentées par une matière fluorescente dans divers solvants. KNOBLAUCH [8] notamment a publié un grand nombre de résultats qualitatifs portant sur les principales matières fluorescentes connues. Cette étude a été reprise de manière plus précise par LEPINE [11].

WAWILOW [22] a déterminé les rendements de fluorescence de l'uranine dans divers solvants en se bornant, comme les auteurs antérieurs, à faire porter son étude sur une seule concentration de la matière fluorescente. On trouve dans un travail ultérieur du même auteur [23] les résultats de recherches relatives à la décroissance du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration de l'uranine et de l'éosine dans divers solvants. Une étude analogue a été faite par M^{lle} VITTE [21]. Ces deux auteurs ont montré de manière précise que la décroissance du pouvoir fluorescent est moins rapide dans les solutions alcooliques que dans l'eau.

Nous nous sommes proposé d'étudier systématiquement les conditions de cette décroissance dans des solvants les plus divers. Il nous a paru intéressant en particulier de faire porter ces recherches sur des mélanges en proportions variables de solvants pris deux à deux.

Une difficulté s'introduit dans les mesures du fait des modifications qu'éprouvent les spectres d'absorption et de luminescence de la plupart des matières fluorescentes avec la nature du solvant. D'après la règle de KUNDT [9] : « Etant donné deux solvants incolores dont l'un est plus réfringent ou plus dispersif

que l'autre, les bandes d'absorption d'un même corps coloré dissous se déplacent vers le rouge lorsqu'on passe du second solvant au premier ». Cette règle comporte de nombreuses exceptions [7]. Conformément aux prévisions qualitatives de STENGER [19], SCHMIDT [16] a pu vérifier une théorie de LÉNARD [10] dont la conclusion est la suivante : « Les longueurs d'onde correspondant aux maxima d'excitation de la luminescence doivent varier comme la racine carrée de la constante diélectrique du diluant ». VAILLANT [20] a montré sur l'érythrosine que la loi de LÉNARD permettait de prévoir le déplacement de la bande d'absorption à condition toutefois de tenir compte des variations de densité. Corrélativement au déplacement de la bande d'absorption, le spectre d'émission éprouve un déplacement analogue dans le même sens. En général, le déplacement des bandes spectrales est notablement inférieur à celui qu'indique la loi de LÉNARD.

ETUDE DE L'URANINE

Nous avons utilisé pour ces recherches la fluorescéine Merck (*). Dans tous les cas, les solutions contenaient de la soude décijnormale.

§ 35. — **Solutions alcooliques.** Une première série d'expériences a porté sur l'étude de la variation du pouvoir fluorescent, en fonction de la concentration de fluorescéine, dans des solvants constitués par des mélanges en proportions variables d'eau et de différents alcools.

Examinons la cause d'erreurs s'introduisant dans ces mesures du fait des modifications qu'éprouvent les spectres d'absorption et de fluorescence lorsque le solvant change.

A l'aide d'un spectrophotomètre JOBIN et YVON, nous avons étudié les spectres d'absorption de solutions d'uranine de différentes concentrations c (exprimées en g/cm³ de fluorescéine acide) dans des mélanges contenant ρ cm³ d'alcool éthylique (**) pour 1 cm³ de solution. Le tableau 2 donne les longueurs d'onde λ_m exprimées en angströms correspondant aux maxima d'absorption. Les mesures étaient faites à la température de 16°.

(*) Voir note page 34.

(**) Pour préparer les solutions alcooliques, nous utilisons l'alcool absolu. La masse spécifique de cet alcool était 0,7932 à 18° ; il contenait donc 99,95 % d'alcool C²H⁵OH. Sa pureté était prouvée par sa conductibilité égale à $0,3 \cdot 10^{-6} \text{ohm}^{-1}$. La conductibilité de l'eau distillée qui nous servait pour préparer les solutions variait de 1,1 à $1,9 \cdot 10^{-6} \text{ohm}^{-1}$. Les mesures de conductibilité étaient faites dans un vase de Kohlrausch étalonné au moyen d'une solution de $\text{ClK} \frac{N}{10}$. Le pont était alimenté par du courant alternatif parfaitement sinusoïdal fourni par un oscillateur à lampes à 5 électrodes.

TABLEAU 2

Longueurs d'onde du maximum d'absorption pour des solutions de concentration c en fluorescéine et de teneur ρ en alcool.

Alcool éthylique ρ	λ_{max}		
	$c = 10^{-3}$	$c = 10^{-4}$	$c = 10^{-5}$
0,00	5 050 UA	4 990 UA	4 910 UA
0,10	5 060 UA	5 010 UA	4 920 UA
0,30	5 080 UA	5 030 UA	4 950 UA
0,50	5 090 UA	5 050 UA	4 960 UA
0,75	5 100 UA	5 070 UA	4 990 UA
1,00	5 110 UA	5 080 UA	5 020 UA

Les chiffres rapportés dans ce tableau, en bon accord avec les résultats obtenus par BARANOVA [1], montrent que la variation $\Delta\lambda_m$ de la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption ne dépasse pas 100 UA lorsqu'on passe de l'eau à l'alcool. Une variation plus importante s'observe parfois, ainsi que l'a montré PORITSKY [13], lorsqu'on fait croître la concentration de la matière fluorescente pour un même solvant. D'après ROHN [14], la longueur d'onde relative au maximum du spectre de fluorescence est de 5390 UA pour les solutions aqueuses ($c = 10^{-3}$) et de 5460 UA pour les solutions alcooliques. Là encore la variation de longueur d'onde est inférieure à 100 UA.

Nous avons pu négliger ces variations en adoptant, pour filtrer la lumière excitatrice, un écran bleu dont le coefficient d'absorption est sensiblement le même pour toutes les radiations visibles de longueurs d'onde inférieures à 5200 UA et, pour filtrer la lumière de fluorescence, un écran jaune arrêtant parfaitement les radiations de longueurs d'onde inférieures à 5300 UA, le coefficient d'absorption étant constant pour les radiations de longueurs d'onde comprises entre 5400 et 6000 UA.

§ 36. — Les graphiques de la figure 12 représentent, en fonction de la concentration c en matière fluorescente (exprimée en grammes de fluorescéine acide par cm^3 de solution), les variations du logarithme du quotient $\frac{\Phi}{\Phi_0}$ du pouvoir fluorescent Φ de solutions d'uranine dans des mélanges alcalins d'eau et d'alcools méthylique, éthylique, isopropylique et isobutylique, au pouvoir fluorescent extrapolé Φ_0 de la solution d'uranine dans l'eau. La proportion d'alcool dans le mélange est exprimée par le nombre ρ de cm^3 d'alcool pour 1 cm^3 de solution. Température des solutions étudiées : 15°C.

Les courbes obtenues pour les divers solvants montrent que le pouvoir fluorescent suit remarquablement la loi de FRANCIS PERRIN, dans les limites de concentration que nous avons examinées antérieurement.

Les résultats indiquent en outre que les pouvoirs fluorescents extrapolés rapportés à l'unité de masse de fluorescéine dissoute dans ces divers solvants

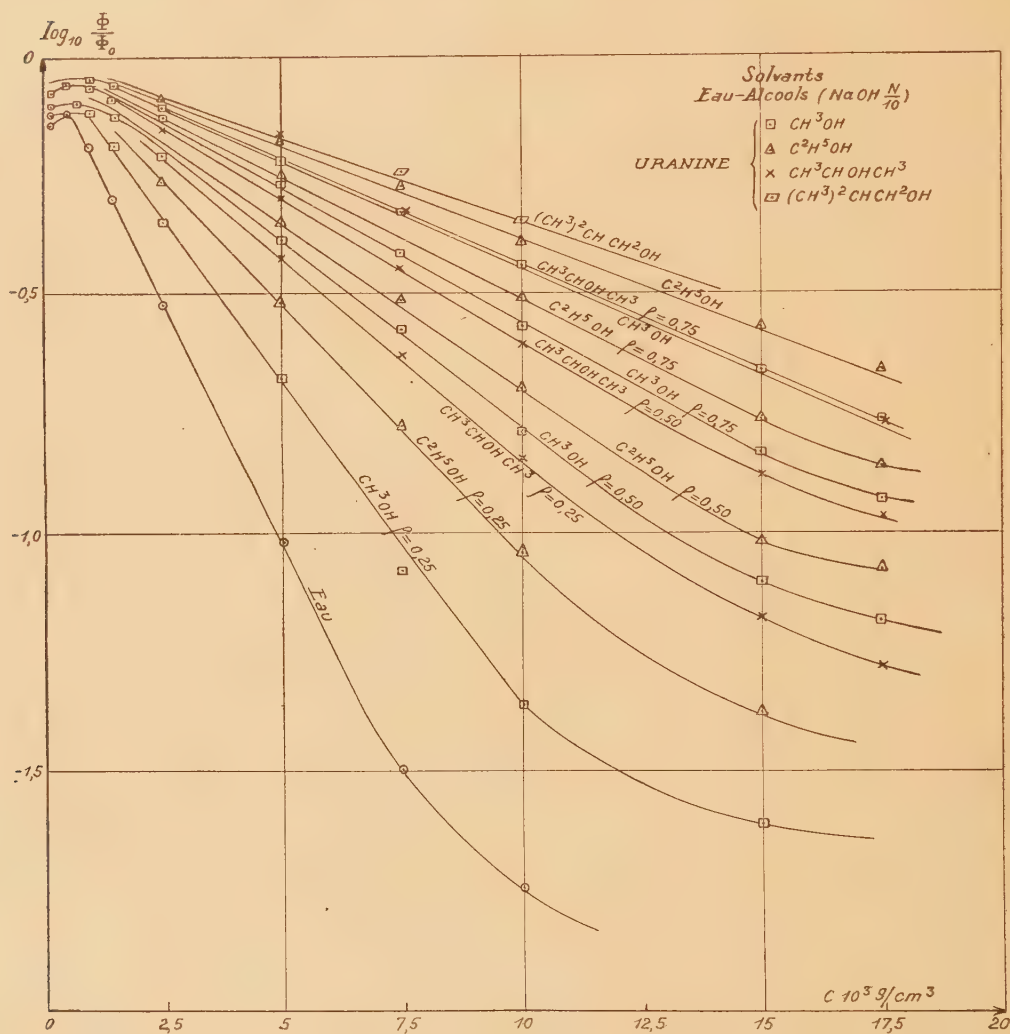


Fig. 12.

sont sensiblement égaux à celui de cette matière colorante en solution dans l'eau. Nous pourrions donc conserver pour tous les cas envisagés la formule :

$$\Phi = \Phi_0 e^{-kc}$$

dans laquelle Φ_0 conserve la même valeur, le coefficient k variant avec la composition du solvant.

Le tableau 3 donne les valeurs des coefficients k et des concentrations optima $\frac{1}{k}$ relatifs aux mélanges d'eau et des divers alcools étudiés.

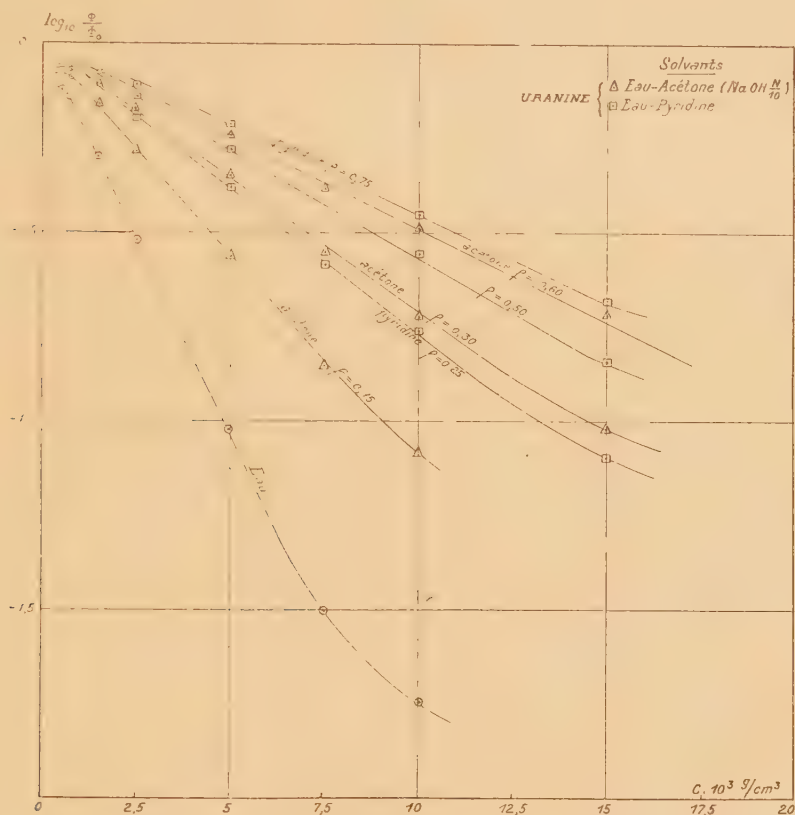


Fig. 13.

TABLEAU 3

Coefficient d'affaiblissement k et concentration optima $\frac{1}{k}$ de l'uranine dans des mélanges d'eau et de divers alcools en solution décimormale de NaOH. Température : 15°.

Teneur en alcool ρ	Alcool méthylique		Alcool éthylique		Alcool isopropylique		Alcool isobutylique	
	k	$\frac{1}{k}$	k	$\frac{1}{k}$	k	$\frac{1}{k}$	k	$\frac{1}{k}$
$\rho = 0,00$	$0,488 \cdot 10^3$	$2,05 \cdot 10^{-3}$	$0,488 \cdot 10^3$	$2,05 \cdot 10^{-3}$	$0,488 \cdot 10^3$	$2,05 \cdot 10^{-3}$	$0,488 \cdot 10^3$	$2,05 \cdot 10^{-3}$
$\rho = 0,25$	$0,310 \cdot 10^3$	$3,22 \cdot 10^{-3}$	$0,248 \cdot 10^3$	$4,03 \cdot 10^{-3}$	$0,193 \cdot 10^3$	$5,18 \cdot 10^{-3}$	—	—
$\rho = 0,50$	$0,183 \cdot 10^3$	$5,46 \cdot 10^{-3}$	$0,155 \cdot 10^3$	$6,45 \cdot 10^{-3}$	$0,135 \cdot 10^3$	$7,40 \cdot 10^{-3}$	—	—
$\rho = 0,75$	$0,134 \cdot 10^3$	$7,45 \cdot 10^{-3}$	$0,116 \cdot 10^3$	$8,62 \cdot 10^{-3}$	$0,100 \cdot 10^3$	$10,00 \cdot 10^{-3}$	—	—
$\rho = 1,00$	$0,103 \cdot 10^3$	$9,70 \cdot 10^{-3}$	$0,087 \cdot 10^3$	$11,50 \cdot 10^{-3}$	—	—	$0,082 \cdot 10^3$	$12,19 \cdot 10^{-3}$

§ 37. — **Solutions acétoniques.** Dans les mêmes conditions que pour les alcools, nous avons étudié la décroissance du pouvoir fluorescent de l'uranine en fonction de la concentration, dans des mélanges d'alcalinité $\frac{N}{10}$, contenant des quantités croissantes d'acétone pure (masse spécifique à 15° : 0,798. Température d'ébullition : 56°7) (*).

Les résultats sont rapportés sur les courbes de la figure 13 qui représentent $\log_{10} \frac{\Phi}{\Phi_0}$ en fonction de la concentration c en fluorescéine pour les divers mélanges étudiés, la teneur ρ en acétone étant exprimée en cm^3 d'acétone pour 1 cm^3 de solution. Température : 15°.

La décroissance du pouvoir fluorescent suit une loi exponentielle et les coefficients k d'affaiblissement ainsi que les concentrations optima $\frac{1}{k}$ relatifs aux solvants envisagés sont rassemblés dans le tableau 4.

TABLEAU 4

Coefficient d'affaiblissement et k concentration optima $\frac{1}{k}$ relatifs à l'uranine dans des mélanges d'eau et d'acétone en solution décinormale de NaOH $\frac{N}{10}$. Température : 15°.

Teneur en acétone (ρ cm^3 pour 1 cm^3 de solution)	k	$\frac{1}{k}$
$\rho = 0,00$	$0,488.10^3$	$2,05.10^{-3}$
$\rho = 0,15$	$0,260.10^3$	$3,85.10^{-3}$
$\rho = 0,30$	$0,163.10^3$	$6,10.10^{-3}$
$\rho = 0,60$	$0,110.10^3$	$9,09.10^{-3}$

§ 38. — **Solutions dans des mélanges d'eau et de pyridine.** — Les résultats d'une étude identique faite en utilisant comme solvants des mélanges alcalins d'eau et de pyridine (masse spécifique : 0,983, température d'ébullition : 114°) sont résumés dans le tableau 5. La teneur en pyridine est exprimée par le nombre ρ cm^3 pour 1 cm^3 de solution. $t = 15^\circ$.

(*) L'acétone ne dissolvant pas la soude, il n'était pas possible d'étudier ce solvant pur dans les conditions que nous nous sommes imposées.

TABLEAU 5

Coefficient d'affaiblissement k et concentration optimale $\frac{1}{k}$ relatifs à l'uranine dans des mélanges d'eau et de pyridine en solution décimale de NaOH $\frac{N}{10}$.
Température : 15°.

Teneur en pyridine (z cm ³ pour 1 cm ³ de solution)	k	$\frac{1}{k}$
$z = 0,00$	$0,488 \cdot 10^3$	$2,05 \cdot 10^{-3}$
$z = 0,25$	$0,176 \cdot 10^3$	$5,69 \cdot 10^{-3}$
$z = 0,50$	$0,127 \cdot 10^3$	$7,88 \cdot 10^{-3}$
$z = 0,75$	$0,107 \cdot 10^3$	$9,40 \cdot 10^{-3}$

Les graphiques de la figure 13 représentent $\log_{10} \frac{\Phi}{\Phi_0}$ en fonction de c pour les différents solvants étudiés.

§ 39. Variation du coefficient d'affaiblissement k avec le pouvoir inducteur spécifique du mélange utilisé comme solvant. — Nous avons reconnu précédemment que, pour tous les solvants de compositions variables utilisés : 1) le pouvoir fluorescent extrapolé Φ_0 reste très sensiblement constant ; 2) la loi de Francis Perrin est bien vérifiée dans tous les cas, le coefficient d'affaiblissement k éprouvant de grandes variations avec la composition du solvant.

Nous nous sommes proposé de rechercher si la valeur de k ne serait pas liée à quelque propriété physique de la solution. Les divers solvants étudiés ici présentent des viscosités comparables. On constate toutefois que la valeur de k diminue toujours régulièrement lorsque la proportion d'eau diminue, c'est-à-dire lorsque le pouvoir inducteur spécifique du solvant décroît.

Nous avons mesuré les pouvoirs inducteurs spécifiques ϵ des différents liquides qui nous ont servi comme solvants dans l'étude dont nous venons d'exposer les résultats (*).

Les pouvoirs inducteurs spécifiques ont été déterminés par une méthode de substitution de capacité. Le récipient diélectrique contenant le liquide étudié est connecté aux bornes d'un condensateur variable de précision, étalonné, qui forme l'une des branches d'un pont de Nernst alimenté en courant alternatif de haute fréquence fournis par un oscillateur à lampes à trois électrodes. L'appareil de zéro est constitué par un galvanomètre à cadre mobile, une valve thermoelectronique servant au redressement.

La fréquence des oscillations était mesurée et maintenue à la valeur choisie

(*) Les valeurs ϵ du pouvoir inducteur spécifique se rapportent aux solvants purs, la conductibilité des solutions alcalines d'uranine ne permettant pas d'effectuer des mesures précises.

grâce aux indications fournies par un fréquencesmètre gradué au moyen d'un oscillateur piloté par un cristal de quartz piézoélectrique étalon. La comparaison des fréquences entre le générateur et le fréquencesmètre était faite par la méthode des doubles battements [2].

Soit C_1 la valeur de la capacité du condensateur étalonné correspondant à l'équilibre du pont lorsque le récipient servant à la mesure contient un liquide étalon de pouvoir inducteur spécifique ε_1 , la capacité de la branche considérée est :

$$(1) \quad C = C_1 + \varepsilon_1 c + c'$$

c capacité inconnue du récipient vide ; c' capacité parasite globale des fils de connexion.

Avec un autre liquide de pouvoir inducteur spécifique ε_2 , l'équilibre du pont est obtenu pour une valeur C_2 de la capacité étalonnée, telle que :

$$(2) \quad C = C_2 + \varepsilon_2 c + c'$$

En remplissant le récipient d'un liquide de pouvoir inducteur spécifique inconnu ε , on obtient l'équilibre du pont pour une valeur C du condensateur étalonné telle que :

$$(3) \quad C = C + \varepsilon c + c'$$

D'où finalement :

$$(4) \quad \varepsilon = \frac{C_1 - C + \varepsilon_1 \frac{C_2 - C_1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}}{\frac{C_2 - C_1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}}.$$

La formule (4) permet de calculer rapidement (*) le pouvoir inducteur spécifique inconnu puisqu'on peut l'écrire :

$$\varepsilon = \frac{C_1 - C + a}{b},$$

a et b étant deux constantes que l'on détermine à l'avance après avoir posé :

$$a = \varepsilon_1 \frac{C_2 - C_1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \quad b = \frac{C_2 - C_1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}.$$

(*) REMARQUE : On pourrait simplifier cette formule en utilisant l'air comme corps de pouvoir inducteur spécifique connu ε_1 et en écrivant l'expression (4) sous la forme :

$$\varepsilon = \frac{(C_1 - C)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{C_2 - C_1} + \varepsilon_1 \approx \frac{(C - C_1)(\varepsilon_2 - 1)}{C_2 - C_1} + 1,$$

ε_1 étant peu différent de l'unité.

On retrouve ainsi l'expression indiquée par ERRERA [5].

Nous avons reconnu qu'il était préférable d'employer deux liquides pour l'étalonnage du dispositif, les pouvoirs inducteurs spécifiques ε_1 et ε_2 différant peu de ε , ce qui permet d'utiliser un condensateur étalonné de faible capacité et par suite d'avoir une meilleure précision sur les valeurs de C , C_1 et C_2 .

§ 40. — Le tableau 6 donne les pouvoirs inducteurs spécifiques ε mesurés à la température de 15° et pour la fréquence $\nu = 10^6$ p/sec, ainsi que les valeurs correspondantes du coefficient k , relatives à des solutions fluorescentes d'uranine dans des mélanges contenant ρ cm³ d'alcool pour 1 cm³ de solution.

TABLEAU 6

Pouvoir inducteur spécifique ε à 15° et à la fréquence $\nu = 10^6$ p/sec de diverses solutions alcooliques et valeurs des coefficients d'affaiblissement k du pouvoir fluorescent de l'uranine.

Teneur en alcool ρ	Alcool méthylique		Alcool éthylique		Alcool isopropylique	
	ε	k	ε	k	ε	k
0,00	81,1	0,488.10 ³	81,1	0,488.10 ³	81,1	0,488.10 ³
0,25	69,9	0,310.10 ³	65,5	0,248.10 ³	59,5	0,193.10 ³
0,50	58,0	0,183.10 ³	49,2	0,155.10 ³	43,8	0,135.10 ³
0,75	45,4	0,134.10 ³	37,8	0,116.10 ³	30,2	0,100.10 ³
1,00	32,1	0,103.10 ³	24,2	0,087.10 ³		

Ces résultats mettent en évidence une diminution corrélatrice du pouvoir inducteur spécifique du solvant et du coefficient d'affaiblissement de la fluorescence.

Le coefficient k s'exprime, en fonction du pouvoir inducteur spécifique ε par une loi hyperbolique de la forme :

$$5) \quad k = A \frac{1}{B\varepsilon},$$

A et B étant deux constantes.

Représentons en effet les valeurs $\frac{1}{k}$ de la concentration optima dans les différentes solutions alcooliques en fonction du pouvoir inducteur spécifique ε . Les points se placent sensiblement sur une droite (fig. 14). On a donc :

$$\frac{1}{k} = A - B\varepsilon,$$

ou, en appelant k_0 le coefficient d'affaiblissement relatif aux solutions d'uranine dans l'eau et ε_0 le pouvoir inducteur spécifique de l'eau :

$$(6) \quad \frac{1}{k} = \frac{1}{k_0} + B(\varepsilon_0 - \varepsilon),$$

ou :

$$(7) \quad k = \frac{k_0}{1 + Bk_0(\varepsilon_0 - \varepsilon)}.$$

A la température de 15° la constante B est égale à $0,15 \cdot 10^{-3}$ pour l'urarine (*).

Le tableau 7 donne les valeurs de ε pour les différents solvants constitués par des mélanges d'eau et d'acétone ou d'eau et de pyridine, ainsi que les concentrations optima $\frac{1}{k}$ correspondantes.

TABLEAU 7

Pouvoir inducteur spécifique ε à 15° et à la fréquence $\nu = 10^6$ p/sec de diverses solutions et valeurs des concentrations optima $\frac{1}{k}$ de l'urarine.

Teneur ρ en acétone	ε	$\frac{1}{k}$	Teneur ρ en pyridine	ε	$\frac{1}{k}$
0,00	81,1	$2,05 \cdot 10^{-3}$	0,00	81,1	$2,05 \cdot 10^{-3}$
0,15	69,5	$3,85 \cdot 10^{-3}$	0,25	57,0	$5,69 \cdot 10^{-3}$
0,30	54,1	$6,10 \cdot 10^{-3}$	0,50	42,1	$7,88 \cdot 10^{-3}$
0,60	33,4	$9,09 \cdot 10^{-3}$	0,75	31,6	$9,40 \cdot 10^{-3}$
1,00	19,8	—	1,00	13,2	—

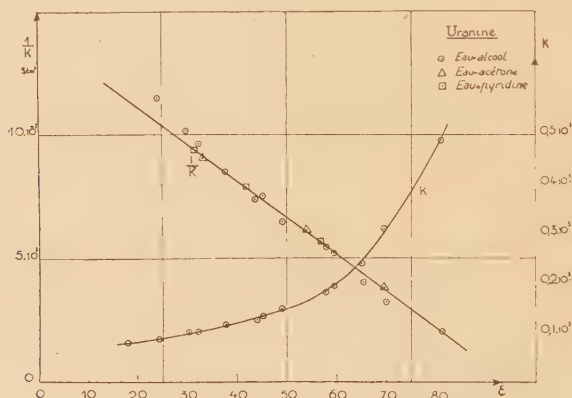


Fig. 14

L'examen des courbes de la figure 14 sur lesquelles on a porté les valeurs précédentes (Δ pour l'acétone ; $\square$ pour la pyridine) permet de conclure à une bonne concordance des résultats expérimentaux avec ceux que permet de prévoir la formule (6).

(*) L'accord avec l'expérience est moins bon pour les solutions dans l'alcool pur que dans les autres solvants constitués par des mélanges d'eau et d'alcool. On constate d'ailleurs que les solutions dans l'alcool pur s'altèrent avec le temps et qu'au contact de l'air il y a précipitation de carbonate de sodium.

§ 41. — **Conclusion.** — Tous les résultats précédents montrent d'une manière très nette que, pour les divers solvants utilisés : 1) Le pouvoir fluorescent extrapolé reste sensiblement constant ; 2) la décroissance du pouvoir fluorescent de l'uranine en fonction de la concentration en matière fluorescente est liée au pouvoir inducteur spécifique du solvant. Ce facteur, s'il n'est pas le seul à intervenir dans la rapidité de la décroissance semble prépondérant. La concentration optima varie linéairement en fonction du pouvoir inducteur spécifique.

CHAPITRE II

INFLUENCE DU POUVOIR INDUCTEUR SPÉCIFIQUE DU SOLVANT SUR LA DÉCROISSANCE DU POUVOIR FLUORESCENT EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN MATIÈRE FLUORESCENTE. — CAS DE QUELQUES MATIÈRES FLUORESCENTES AUTRES QUE L'URANINE,

Il nous a paru intéressant d'examiner si la formule établie antérieurement (§ 40) pour exprimer le coefficient d'affaiblissement k en fonction du pouvoir inducteur spécifique ε du solvant s'applique à d'autres matières fluorescentes que l'uranine.

I. — CAS DE L'ÉOSINE

§ 42. — L'éosine, dérivé tétrabromé de la fluorescéine, a un pouvoir fluorescent limite beaucoup plus faible que l'uranine. Comme cette dernière, l'éosine présente de grandes variations de pouvoir fluorescent avec la concentration en ions H^+ de ses solutions et nous avons toujours utilisé des solutions contenant de la soude décinormale.

Les variations éprouvées par les spectres de fluorescence et d'absorption, sous l'influence d'une modification de solvant, sont du même ordre pour l'éosine et pour l'uranine ; nous avons pu les négliger dans les mêmes conditions. La lumière excitatrice définie antérieurement était filtrée par une solution de sulfate de cuivre ammoniacal et de bichromate de potassium présentant un coefficient de transmission sensiblement constant pour les radiations comprises entre les longueurs d'onde 5.000 et 5.400 UA et arrêtant pratiquement toutes les radiations de longueur d'onde supérieure à 5.470 UA. La lumière de fluorescence était observée à travers un écran en gélatine orangé transparent pour les radiations de longueur d'onde supérieure à 5.600 et présentant un coefficient de transmission constant entre 5.650 et 5.800 UA.

Les courbes de la figure 15 résument les mesures photométriques, faites au fluoromètre à la température de 15°, sur différentes solutions contenant ρ cm³, d'alcool éthylique ou d'acétone pour 1 cm³ de solution. Les nombres rapportés représentent le logarithme du rapport du pouvoir fluorescent Φ d'une solution de concentration c , exprimée en g. par cm³ d'éosine dans les solvants étudiés, au pouvoir fluorescent extrapolé Φ_0 de la solution d'éosine dans l'eau.

Les résultats indiquent que le pouvoir fluorescent extrapolé conserve une valeur peu différente dans les différents solvants (*).

On observe au contraire d'importantes variations du coefficient d'affaiblissement

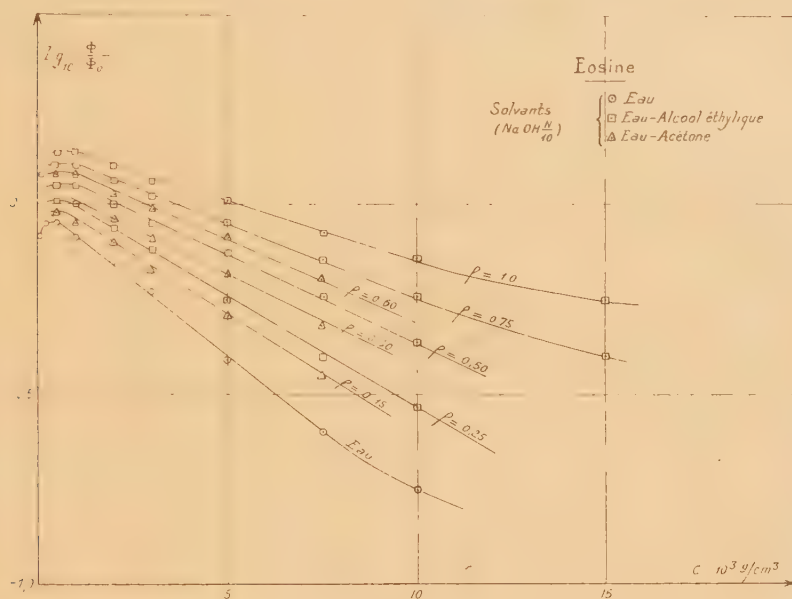


Fig. 15.

sement k suivant la composition du solvant. Le tableau 8 donne les valeurs des coefficients k ainsi que les concentrations optima d'éosine pour les différents solvants étudiés. On a rappelé en outre les pouvoirs inducteurs spécifiques ε de ces solvants, mesurés à la température de 15° et à la fréquence $\nu = 10^6$ p/sec.

(*) L'addition d'alcool ou d'acétone semble bien déterminer une augmentation du pouvoir fluorescent limite par rapport à celui qu'on observe dans l'eau. Nous avons vu (§ 24) que les ordonnées à l'origine représentent la quantité :

$$\log_{10} \frac{a_0 + b_0 \Phi'_0}{a'_0 + b'_0 \Phi_0}.$$

Pour des solutions contenant des quantités croissantes d'alcool ou d'acétone $a'_0 + b'_0$ diminue et nous avons reconnu qu'on a sensiblement : $\Phi'_0 = \Phi_0$.

Toutefois les variations non négligeables de Φ_0 avec la nature du solvant peuvent être rapprochées de l'influence du pouvoir inducteur spécifique sur l'action des inhibiteurs (§ 73).

TABLEAU 8

Pouvoir inducteur spécifique ε à 15° et à la fréquence $\nu = 10^6$ p/sec de divers solvants et valeurs correspondantes des coefficients k et des concentrations

optima $\frac{1}{k}$ de l'éosine.

Solvant : eau-alcool éthylique				Solvant : eau-acétone			
ρ	ε	k	$\frac{1}{k}$	ρ	ε	k	$\frac{1}{k}$
0,00	81,1	$0,173 \cdot 10^3$	$5,79 \cdot 10^{-3}$	0,00	81,1	$0,173 \cdot 10^3$	$5,79 \cdot 10^{-3}$
0,25	65,5	$0,134 \cdot 10^3$	$7,47 \cdot 10^{-3}$	0,15	69,5	$0,143 \cdot 10^3$	$7,00 \cdot 10^{-3}$
0,50	49,2	$0,106 \cdot 10^3$	$9,40 \cdot 10^{-3}$	0,30	54,1	$0,110 \cdot 10^3$	$9,09 \cdot 10^{-3}$
0,75	37,8	$0,089 \cdot 10^3$	$11,20 \cdot 10^{-3}$	0,60	33,4	$0,087 \cdot 10^3$	$11,50 \cdot 10^{-3}$
1,00	24,2	$0,074 \cdot 10^3$	$13,57 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—

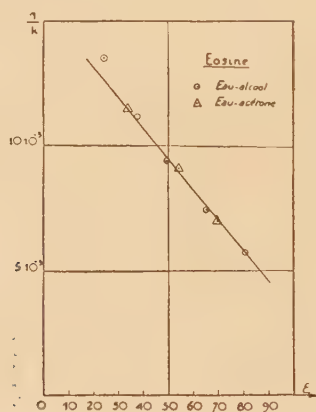


Fig. 16.

En représentant $\frac{1}{k}$ en fonction de ε , on constate que les points se placent sensiblement sur une droite (figure 16), ce qui vérifie la relation (6) (§ 40),

II. — CAS DU JAUNE D'ACRIDINE

§ 43. — Les résultats d'expériences faites avec des solutions de jaune d'acridine sont rapportés dans le tableau 9 qui donne les valeurs des coefficients

k ainsi que les concentrations optima de jaune d'acridine pour les différents solvants étudiés (*).

TABLEAU 9

Pouvoir inducteur spécifique ε à 15° et à la fréquence $\nu = 10^6$ p/sec de divers solvants et valeurs correspondantes des coefficients k et des concentrations optima $\frac{1}{k}$ de jaune d'acridine.

Solvant : eau-alcool éthylique				Solvant : eau-acétone			
ρ	ε	k	$\frac{1}{k}$	ρ	ε	k	$\frac{1}{k}$
0,00	81,1	(**)	—	0,00	81,1	(**)	—
0,25	65,5	$2,07 \cdot 10^3$	$0,48 \cdot 10^{-3}$	0,15	69,5	$2,44 \cdot 10^3$	$0,41 \cdot 10^{-3}$
0,50	49,2	$0,89 \cdot 10^3$	$1,12 \cdot 10^{-3}$	0,30	54,1	$1,04 \cdot 10^3$	$0,97 \cdot 10^{-3}$
0,75	37,8	$0,69 \cdot 10^3$	$1,44 \cdot 10^{-3}$	0,60	33,4	$0,62 \cdot 10^3$	$1,61 \cdot 10^{-3}$
1,00	24,2	$0,45 \cdot 10^3$	$2,22 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—

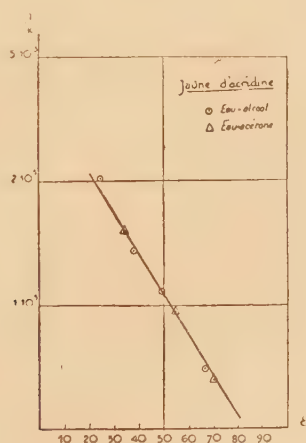


Fig. 17.

La variation de $\frac{1}{k}$ en fonction de ε est encore linéaire (fig. 17).

(*) Le pouvoir fluorescent des solutions de jaune d'acridine varie notablement avec la concentration en ions H^+ . On peut faire une étude analogue à celle que nous avons développée pour l'uranine (§ 31-32).

(**) Les mesures sont difficiles et peu précises dans l'eau, le pouvoir fluorescent diminuant très rapidement lorsque la concentration en matière fluorescente augmente.

III. — CAS DES RHODAMINES (*)

§ 44. — Notre étude a porté sur les rhodamines suivantes (**):

rhodamine B (chlorhydrate de tétraéthylidiparamidofluorane),
 rhodamine G (chlorhydrate de triéthylidiparamidofluorane),
 rhodamine S (chlorhydrate de tétraméthylmétamidophénol succinéine),
 rhodamine 3B (éther éthylique de la tétraéthylrhodamine),
 rhodamine 6G (éther éthylique de la diméthylrhodamine).

Les longueurs d'onde des radiations correspondant aux maxima des spectres d'absorption sont assez voisines pour ces différentes substances excepté toutefois pour la rhodamine 6G (tableau 10); il en est de même pour les longueurs d'onde correspondant aux maxima des spectres d'émission.

TABLEAU 10.

Longueurs d'onde correspondant aux maxima d'absorption de différentes rhodamines en solution aqueuse.

$$c = 10^{-4} \text{ g/cm}^3. \text{ t} = 17^{\circ}$$

Rhodamine B	5 630 UA	Rhodamine 3B	5 500 UA
Rhodamine G	5 600 UA	Rhodamine S	5 420 UA
Rhodamine 4G	5 510 UA	Rhodamine 6G	5 275 UA

Ces nombres sont, en général, en bonne concordance avec ceux qu'a obtenus FRÖLICH [6].

Les spectres d'absorption et de fluorescence des différentes rhodamines éprouvent de légères modifications lorsque le solvant change. Les longueurs d'onde correspondant aux maxima de ces spectres se déplacent du côté des grandes longueurs d'onde lorsque le pouvoir inducteur spécifique du solvant diminue. Nous avons négligé ces variations dans l'évaluation du pouvoir fluorescent global en filtrant la lumière excitatrice avec un écran vert constitué par une solution de chlorure de nickel de concentration convenable et la lumière de fluorescence par un écran de gélatine orangé arrêtant pratiquement les radiations de longueur d'onde inférieure à 5.700 UA et présentant un coefficient de

(*) Ces matières ont été préparées et purifiées par M. MOREL, Professeur à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon, qui a bien voulu les mettre à la disposition de M. le Professeur BOUTARIC. Nous lui exprimons ici notre reconnaissance.

(**) Une étude particulière de l'influence de la concentration en ions H^+ sur le pouvoir fluorescent des solutions de rhodamines nous a montré que cette influence peut être négligée pour les solutions de coefficients p_H compris entre 2 et 10 environ, condition réalisée pour les divers solvants purs que nous utilisons ici.

transmission sensiblement constant pour les radiations de longueur d'onde comprise entre 5.800 et 6.400 UA.

§ 45. — **Cas de la rhodamine B.** — Les graphiques de la figure 18 représentent en fonction de la concentration c , les valeurs du logarithme du rapport du pouvoir fluorescent Φ de solutions de rhodamine B dans des mélanges contenant ρ cm³ de divers alcools ou d'acétone pour 1 cm³ de solution, au pouvoir fluorescent extrapolé Φ_0 de la solution de rhodamine dans l'eau. Les mesures étaient faites à la température de 15°.

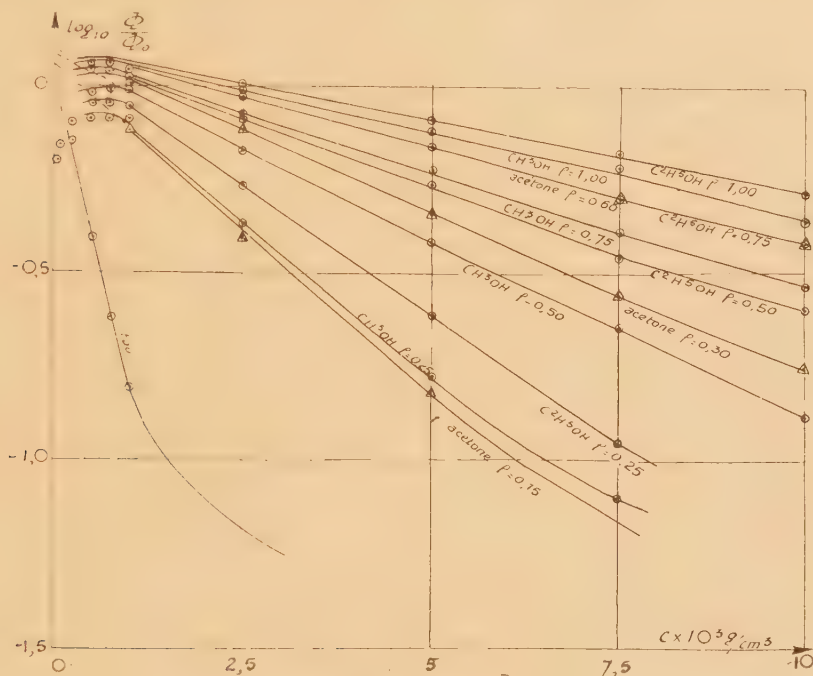


Fig. 18.

Les graphiques de la figure 18, montrent que la décroissance du pouvoir fluorescent suit remarquablement la loi de Francis PERRIN (*). Les pouvoirs fluorescents extrapolés sont sensiblement les mêmes dans les différents solvants (**).

Les tableaux 11 et 12 donnent les valeurs des coefficients d'affaiblissement k et des concentrations optima $\frac{1}{k}$ ainsi que les pouvoirs inducteurs spécifiques ε des solvants mesurés à la température de 15° et à la fréquence $\nu = 10^6$ p/sec.

(*) On n'a pas représenté les valeurs relatives aux faibles concentrations de matière fluorescente. Nous avons examiné (§ 19) les anomalies qu'elles semblent présenter.

(**) L'augmentation de l'ordonnée à l'origine lorsque le pouvoir inducteur spécifique du solvant diminue est à rapprocher de celle qu'on observe avec l'éosine (§ 42, note 1).

TABLEAU 11.

Pouvoir inducteur spécifique ε à la température de 15° et à la fréquence $\nu = 10^6$ p/sec de mélanges d'eau et de divers alcools, coefficient d'affaiblissement k et concentration optima $\frac{1}{k}$ relatifs à la rhodamine B.

ρ	Eau-alcool méthylique			Eau-alcool éthylique		
	ε	k	$\frac{1}{k}$	ε	k	$\frac{1}{k}$
0,00	81,1	$2,090.10^3$	$0,487.10^{-3}$	81,1	$2,090.10^3$	$0,487.10^{-3}$
0,25	69,9	$0,400.10^3$	$2,50.10^{-3}$	65,5	$0,325.10^3$	$3,12.10^{-3}$
0,50	58,0	$0,232.10^3$	$4,31.10^{-3}$	49,2	$0,167.10^3$	$5,99.10^{-3}$
0,75	45,4	$0,146.10^3$	$6,85.10^{-3}$	37,8	$0,127.10^3$	$7,87.10^{-3}$
1,00	32,1	$0,108.10^3$	$9,26.10^{-3}$	24,2	$0,092.10^3$	$10,87.10^{-3}$

TABLEAU 12.

Mêmes constantes relatives à des mélanges d'eau et d'acétone.

ρ	ε	k	$\frac{1}{k}$
0,00	81,1	$2,090.10^3$	$0,487.10^{-3}$
0,15	69,5	$0,453.10^3$	$2,21.10^{-3}$
0,30	54,1	$0,203.10^3$	$4,93.10^{-3}$
0,60	33,4	$0,116.10^3$	$8,62.10^{-3}$
1,00	19,8	$0,093.10^3$	$10,76.10^{-3}$

Comme dans les cas précédents, on constate que la décroissance de $\frac{1}{k}$ en fonction de ε est linéaire (figure 19).

§ 46. — Cette loi s'applique à des solvants de nature très différente comme le montrent les résultats rapportés dans le tableau 13 (relatifs à des dissolvants purs) et l'examen de la courbe de la figure 19.

TABLEAU 13.

Pouvoir inducteur spécifique ε à la température de 15° et à la fréquence $\nu = 10^6$ p/sec de divers solvants ; coefficient d'affaiblissement k et concentration optima $\frac{1}{k}$ relatifs à la rhodamine B dans ces divers solvants.

Solvant	ε	k	$\frac{1}{k}$
Nitrobenzène	35,5	$0,115.10^3$	$8,70.10^{-3}$
Alcool méthylique	32,1	$0,108.10^3$	$9,26.10^{-3}$
Aldéhyde formique (solution à 35 %)....	27,5	$0,104.10^3$	$9,62.10^{-3}$
Alcool éthylique	24,2	$0,092.10^3$	$10,87.10^{-3}$
Anhydride acétique	20,1	$0,089.10^3$	$11,20.10^{-3}$
Acétone	19,8	$0,093.10^3$	$10,76.10^{-3}$
Pyridine	13,2	$0,086.10^3$	$11,65.10^{-3}$

§ 47. — On peut abaisser le pouvoir inducteur spécifique des solutions alcooliques de rhodamine par addition de benzène, d'éther, de tétrachlorure de carbone... à condition de se limiter à des concentrations de ces divers solvants

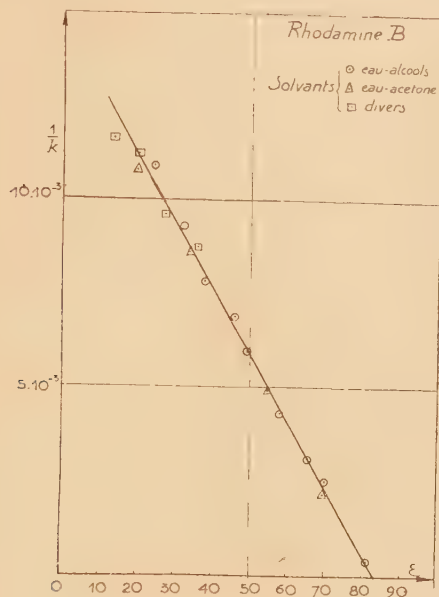


Fig. 19.

inférieures à une certaine limite (les rhodamines n'étant pas solubles dans ces liquides purs). Avec des solutions fluorescentes dans de tels mélanges, on constate que les variations de $\frac{1}{k}$ en fonction de ε ne sont plus linéaires en sorte que la formule (6) établie antérieurement (§ 40) n'a pu être vérifiée que dans les solvants constitués par des corps purs, ou mélangés qui, pris isolément, sont tous de bons solvants de la matière fluorescente.

Dans le cas particulier des solutions de rhodamine B dans les mélanges d'alcool éthylique et de tétrachlorure de carbone, le coefficient d'affaiblissement k augmente avec la teneur ρ en CCl_4 (exprimée en cm^3 par cm^3 de solution) comme le montrent les courbes de la figure 20 représentant $\log_{10} \frac{\Phi}{\Phi_0}$ en fonction de la concentration c en rhodamine pour différentes valeurs de ρ .

On a sensiblement (tableau 14) :

$$k(1 - \rho) = k',$$

k' étant la valeur de k relative à la solution dans l'alcool pur.

TABLEAU 14.

Teneur ρ en CCl^4	k	$k(1 - \rho)$
0,00	$0,092 \cdot 10^3$	$0,092 \cdot 10^3$
0,25	$0,124 \cdot 10^3$	$0,093 \cdot 10^3$
0,50	$0,174 \cdot 10^3$	$0,087 \cdot 10^3$
0,75	$0,358 \cdot 10^3$	$0,088 \cdot 10^3$

La formule :

$$\log_{10} \frac{\Phi}{\Phi_0} = -kc.$$

devient ici :

$$(8) \quad \log_{10} \frac{\Phi}{\Phi_0} = -\frac{k'}{1-\rho} c,$$

Tout se passe comme si la concentration de matière fluorescente intervenant dans la loi de décroissance du pouvoir fluorescent était : $\frac{c}{1-\rho}$ c'est-à-dire

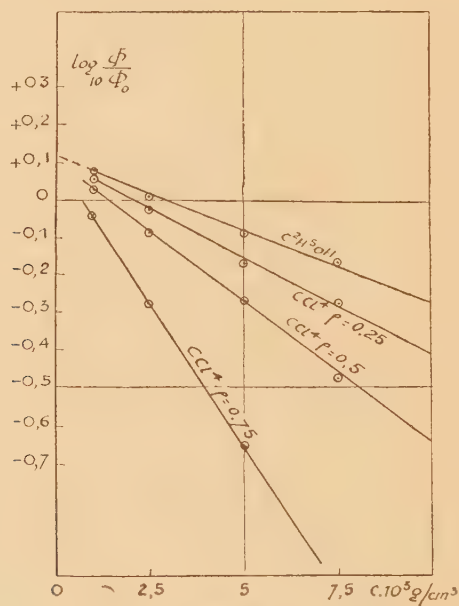


Fig. 20.

comme si la substance fluorescente était dissoute dans l'alcool, le solvant (CCl^4) dans lequel elle n'est pas soluble se comportant comme diluant inerte.

§ 48. **Cas des Rhodamines 3B, G, 4G, 6G et S.** — Nous avons repris avec les rhodamines 3B, G, 4G, 6G et S une étude identique à celle qui a été déve-

loppée pour la rhodamine B. Les solvants étaient constitués par des mélanges d'eau et d'alcool éthylique et des mélanges d'eau et d'acétone.

Les tableaux 15 et 16 résument ces recherches et donnent, pour les diverses rhodamines et les différents solvants utilisés, les coefficients k et les concentrations optima $\frac{1}{k}$ ainsi que les pouvoirs inducteurs spécifiques ε des solvants. Température des solutions étudiées : 15°.

TABLEAU 16

Pouvoir inducteur spécifique ε à la température de 15° et à la fréquence $\nu = 10^6$ p/sec de mélanges d'eau et d'acétone ; coefficient k et concentration optima $\frac{1}{k}$ relatifs à différentes rhodamines.

Teneur en acétone	$\rho = 0$		$\rho = 0,15$		$\rho = 0,30$		$\rho = 0,60$	
Pouvoir inducteur spécifique	$\varepsilon = 81,1$		$\varepsilon = 69,5$		$\varepsilon = 54,1$		$\varepsilon = 33,4$	
Matière fluorescente	k	$\frac{1}{k}$	k	$\frac{1}{k}$	k	$\frac{1}{k}$	k	$\frac{1}{k}$
Rhodamine 3B ..	$2,100.10^3$	$0,476.10^{-3}$	$0,294.10^3$	$3,41.10^{-3}$	$0,144.10^3$	$6,94.10^{-3}$	$0,082.10^3$	$12,20.10^{-3}$
Rhodamine G ...	$2,222.10^3$	$0,450.10^{-3}$	$0,433.10^3$	$2,31.10^{-3}$	$0,200.10^3$	$5,00.10^{-3}$	$0,112.10^3$	$8,93.10^{-3}$
Rhodamine S ...	$6,510.10^3$	$0,155.10^{-3}$	$0,800.10^3$	$1,25.10^{-3}$	$0,377.10^3$	$2,65.10^{-3}$	$0,213.10^3$	$4,70.10^{-3}$

Il est facile de vérifier, dans tous les cas, que la variation de $\frac{1}{k}$ en fonction de ε est linéaire (figure 21).

Le tableau 17 donne les valeurs de la constante B qui s'introduit dans la formule (7) (§ 40).

TABLEAU 17.

Matière fluorescente	B	Matière fluorescente	B
Rhodamine B	$0,177.10^{-3}$	Rhodamine G	$0,182.10^{-3}$
Rhodamine 3B	$0,208.10^{-3}$	Rhodamine 4G	$0,182.10^{-3}$
Rhodamine S	$0,083.10^{-3}$	Rhodamine 6G	$0,208.10^{-3}$

§ 49. — **Pouvoirs fluorescents extrapolés des différentes variétés de rhodamines.** — Pour une même variété de rhodamine, nous avons reconnu que les ordonnées à l'origine des droites représentant $\log_{10} \frac{\Phi}{\Phi_0}$ en fonction de la concen-

tration c en matière fluorescente sont sensiblement les mêmes pour les différents solvants étudiés. Les faibles écarts observés s'expliquent par les variations des coefficients d'absorption avec le solvant employé. Le pouvoir fluorescent extrapolé conserve donc une valeur invariable.

Pour les différentes rhodamines que nous avons pu comparer, les condi-

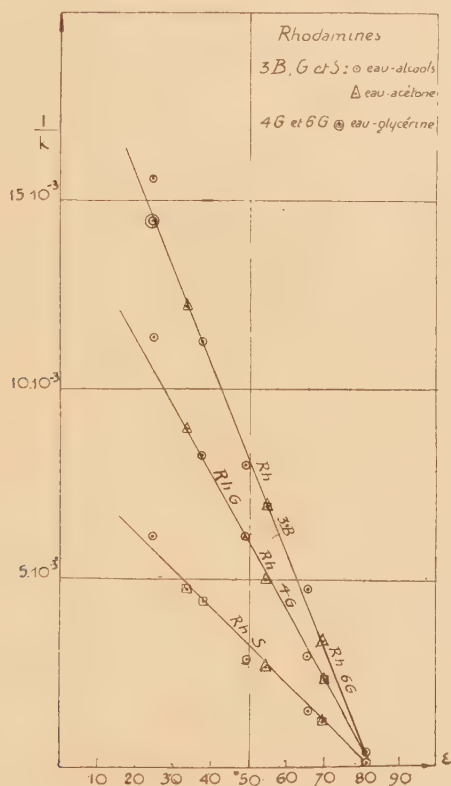


Fig. 21.

tions spectrales étant peu différentes (*) nous avons relevé les ordonnées à l'origine relatives aux diverses rhodamines. Soient Φ le pouvoir fluorescent extrapolé de la rhodamine B, $a_0 + b_0$ la somme des coefficients d'absorption des solutions aqueuses de cette substance vis-à-vis des radiations excitatrices et de fluorescence, Φ'_0 et $a'_0 + b'_0$ les mêmes constantes relatives à une autre variété de rhodamine, le tableau 18 donne les valeurs du quotient : $\frac{\Phi'_0}{\Phi_0} \frac{a_0 + b_0}{a'_0 + b'_0}$ qui intervient directement dans les mesures photométriques (§ 24).

(*) Comme nous l'avons indiqué précédemment cette comparaison n'a pu être faite pour la rhodanine 6G dont les spectres d'absorption et de fluorescence sont très différents de ceux que présentent les autres variétés.

TABLEAU 18.

Matière fluorescente	$\frac{\Phi_0'}{\Phi_0} \frac{a_0 + b_0}{a_0' + b_0'}$	Matière fluorescente	$\frac{\Phi_0'}{\Phi_0} \frac{a_0 + b_0}{a_0' + b_0'}$
Rhodamine 4G	2,5	Rhodamine 3B	0,8
Rhodamine G	2,0	Rhodamine S	0,5
Rhodamine B	1,0	—	—

§ 50. — **Conclusions.** — 1° Comme pour l'uranine, l'éosine, le jaune d'acridine, le pouvoir fluorescent extrapolé d'une rhodamine déterminée est le même quelque soit la nature du solvant (simple ou complexe) dans lequel on l'étudie. Il semble qu'on soit là en présence d'une loi générale et importante des solutions fluorescentes, chaque matière fluorescente pouvant être caractérisée par un pouvoir fluorescent extrapolé. Les faibles variations observées en fonction du pouvoir inducteur spécifique peuvent être rapprochées de l'action du pouvoir inducteur spécifique sur l'inhibition.

2° Le coefficient d'affaiblissement k de la formule de Francis PERRIN diminue avec le pouvoir inducteur spécifique ε du solvant. Pour des milieux de viscosités voisines, la valeur de la concentration optimale $\frac{1}{k}$ varie linéairement avec le pouvoir inducteur spécifique du solvant.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. BARANOVA (E.). — *J. Soc. Phys. Aka. russe*, t. **52**, p. 65, 1922.
2. BEDEAU et DE MARE. — *C. R.*, t. **184**, p. 1161, 1927.
3. BOUCHARD (J.). — *C. R.* t. **193**, p. 649, 1934.
4. CURIE (Maurice). — *J. de Phys.*, t. **20**, p. 437, 1923.
5. ERRERA (J.). — *J. d. Phys.*, t. **3**, p. 403, 1922.
6. FROELICH (P.). — *Zeit. f. Phys.*, t. **35**, p. 193, 1925.
7. KAYSER (H.). — *Handbuch der Spectroscopie*, t. **3**, p. 85, 1908.
8. KNOBLAUCH (O.). — *Pogg. Ann.*, t. **54**, p. 193, 1895.
9. KUNDT. — *Wied. Ann.*, t. **4**, p. 34, 1878.
10. LENARD. — *Ann. der Phys.*, t. **31**, p. 641, 1910.
11. LÉPINE (G.). — *Ann. Phys.*, 9^e série, t. **4**, p. 207, 1915.
12. PERRIN. (Francis). — *C. R.*, t. **192**, p. 1727, 1931.
13. PORITSKY (A.). — *J. Frank. Inst.*, t. **197**, p. 526, 1924.
14. ROHN (W.). — *Ann. der Phys.*, t. **38**, p. 1014, 1912.
15. SCHMIDT (C. G.). — *Wied. Ann.*, t. **58**, p. 103, 1895.
16. SCHMIDT (C. G.). — *Ann. der Phys.*, t. **64**, p. 713, 1921.
17. SCHMIDT (G. C.). — *Ann. der Phys.*, t. **65**, p. 247, 1921.
18. SODERBORG (B.). — *Ann. der Phys.*, t. **41**, p. 381, 1913.
19. STENGER (G.). — *Wied. Ann.*, t. **28**, p. 201, 1886.
20. VAILLANT (P.). — *J. d. Phys.*, 6^e série, t. **8**, p. 393, 1927.
21. VITTE (Mlle S.). — *J. de Phys.*, t. **26**, p. 276, 1929.
22. WAWILOW (S. J.). — *Zeit. f. Phys.*, t. **22**, p. 266, 1924.
23. WAWILOW (S. J.). — *Zeit. f. Phys.*, t. **31**, p. 750, 1925.

QUATRIÈME PARTIE

INFLUENCE DE LA VISCOSITÉ ET DE LA TEMPÉRATURE SUR LE POUVOIR FLUORESCENT

CHAPITRE PREMIER

INFLUENCE DE LA VISCOSITÉ DU MILIEU SUR LE POUVOIR FLUORESCENT.

§ 51. — On a remarqué depuis longtemps que les divers caractères des luminescences éprouvent de profondes modifications suivant l'état du milieu, solide ou liquide, ou plus généralement suivant l'importance de sa viscosité. WIEDEMANN [37] puis KNOBLAUCH [11] et SCHMIDT [26] ont signalé que la durée d'émission de différentes substances fluorescentes augmente lorsqu'on les étudie en solution solide. D'après TIEDE [30], en dissolvant certains composés, dont l'uranine, dans l'acide borique fondu, on obtient après solidification des matières phosphorescentes dont la persistance d'émission peut atteindre une minute. D'après SCHMIDT ([27] une substance fluorescente adsorbée à la surface d'un cristal d'acide benzoïque ne donne aucune luminescence ; la fluorescence réapparaît au contraire lorsque la matière est en solution solide dans le cristal.

Parfois la luminescence observée en solution solide présente tous les caractères d'une fluorescence à longue durée. C'est le cas de la luminescence des sels d'uranyle dont l'étude a été faite indépendamment par Francis PERRIN [17, 18] WAWILOW [32] et LEWSCHIN [35].

Des phénomènes plus complexes apparaissent avec les matières colorantes fluorescentes. En solution solide ou dans des solvants doués d'une grande viscosité (glycérine, sucres...), ces substances présentent souvent des luminescences à longue durée dont l'étude a fait l'objet de nombreux travaux.

Il résulte de l'ensemble des recherches dues notamment à Francis PERRIN [16], WAWILOW et LEWSCHIN [34, 13], GAVIOLA [10], PRINGSHEIM [24], et à M^{lle} Boudin [4], que, dans ces conditions, les matières colorantes fluorescentes donnent en réalité deux sortes de luminescences : 1^o une fluorescence dont la durée d'émission reste sensiblement constante lorsque la viscosité du solvant augmente ainsi que l'a établi Francis PERRIN [19] ; 2^o des phosphorescences à longue durée

dont WAWILOW et FRANK [36] ont donné une interprétation qui s'est trouvée en accord avec les résultats expérimentaux obtenus par SCHISCHLOWSKI [25]. Il n'y a pas de transition continue entre ces deux modes de luminescences qui paraissent par suite indépendants.

Nous ne nous occuperons dans ce travail que de la fluorescence proprement dite dont l'intensité lumineuse est toujours très grande vis-à-vis de celles des phosphorescences ce qui nous permettra de négliger (*) ces dernières dans l'évaluation du pouvoir fluorescent.

La loi de décroissance du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration de la matière fluorescente doit, dans la théorie des désactivations induites, dépendre de la viscosité du milieu. Si le voisinage d'une molécule de même espèce peut désactiver une molécule qui a absorbé un quantum de lumière excitatrice, le coefficient d'affaiblissement k sera lié au coefficient de diffusion des molécules fluorescentes dans le milieu où elles se trouvent en solution.

Les observations de Jean PERRIN et de M^{lle} CHOUCROUN [21] sur l'augmentation du pouvoir fluorescent par le passage à l'état solide de certaines solutions concentrées semblent bien indiquer une diminution du coefficient k .

Pour étudier l'influence d'une viscosité considérable, FRANCIS PERRIN [16] a opéré sur des solutions de bleu fluorescent et d'éosine dans du glucose vitreux fondu dans une petite quantité d'eau. Ces solutions solides ont permis de vérifier la formule de décroissance exponentielle avec des coefficients k respectivement 2,1 et 1,8, fois plus petits que pour les solutions liquides.

Si les différents auteurs qui ont entrepris des recherches analogues et notamment LEWSCHIN [13], EWLES [8] et DIXON [7] sont généralement d'accord pour constater que la loi de décroissance exponentielle est bien vérifiée dans les solutions solides ou très visqueuses, BANOV [1] a fait observer que des changements de 1 à 300 dans la valeur de la viscosité n'entraînaient pas de modification très nette de la courbe d'extinction.

Nous avons pensé que, dans ces conditions, cette question devait être reprise du point de vue expérimental.

§ 52. — **Cas de l'uranine.** — Il est difficile de modifier la viscosité d'un milieu sans changer en même temps d'autre facteurs. Les différents alcools que nous avons utilisés comme solvants ont des propriétés assez voisines pour servir de base à une comparaison portant sur des liquides de faible viscosité.

(*) Au contraire, comme l'ont indiqué Jean PERRIN et FRANCIS PERRIN [19], ces phosphorescences semblent liées aux réactions photochimiques que l'on observe fréquemment dans les conditions où elles apparaissent (par exemple pour les solutions d'éosine dans la glycérine). La vitesse de réaction étant proportionnelle à la vie moyenne des molécules activées qui réagissent, il est probable que ce sont surtout les molécules se trouvant dans l'état métastable associé à la phosphorescence qui réagissent photochimiquement. Effectivement, M^{lle} BOUDIN [4] a montré que pour une solution à 0,00005 d'éosine dans la glycérine anhydre, la phosphorescence est 400 fois moins intense que la fluorescence mais sa durée moyenne est 300.000 fois plus grande de sorte qu'il se trouve environ 800 fois plus de molécules dans l'état activé métastable que dans l'état activé ordinaire associé à la fluorescence.

Le tableau 19 donne les coefficients k et les viscosités η exprimées en unités CGS, à la température de 15°, de solutions d'uranine dans quelques monoalcools.

TABLEAU 19.

Coefficient d'affaiblissement k et viscosité η à 15° de solutions d'uranine dans différents alcools.

Alcool	η (CGS)	k
Méthylique	0,006	$0,103.10^3$
Ethylique	0,013	$0,087.10^3$
Isopropylique.....	0,027	$0,082.10^3$
Isobutylique.....	0,035	$0,082.10^3$

Si l'on tient compte de la variation simultanée du pouvoir inducteur spécifique du milieu, ces résultats ne marquent pas une variation très nette de k en fonction de η tout au moins pour des valeurs de η assez faibles.

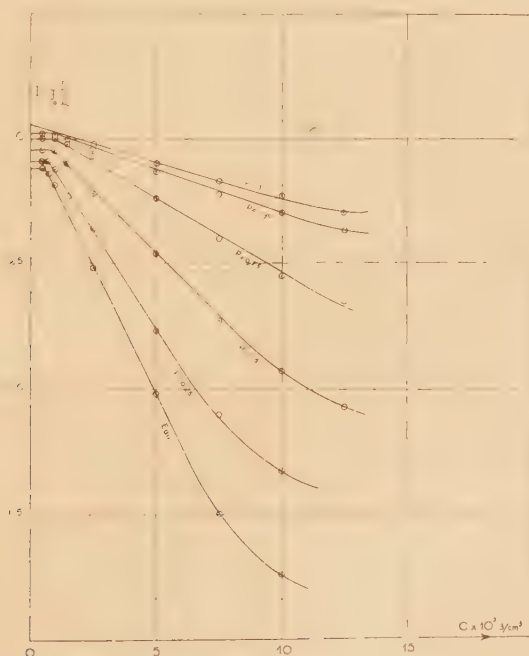


Fig. 22.

On peut aisément préparer des solvants de viscosités échelonnées, pouvant atteindre des valeurs importantes, en utilisant des mélanges d'eau et de glycérine ou des sirops de sucres.

Les résultats obtenus en étudiant des solutions fluorescentes d'uranine dans des mélanges d'eau et de proportions variables de glycérine [*] sont rapportés sur les graphiques de la figure 22 qui représentent la variation de $\log_{10} \frac{\Phi}{\Phi_0}$ dans les mêmes conditions expérimentales que pour les divers solvants employés antérieurement. La concentration c en matière fluorescente est exprimée en g de fluorescéine acide par cm^3 de solution et la teneur ρ de glycérine en cm^3 pour 1 cm^3 de solution. La loi de F. PERRIN est bien vérifiée et les coefficients angulaires des portions rectilignes des courbes diminuent régulièrement avec l'augmentation de la teneur en glycérine.

Le tableau 20 donne les valeurs des coefficients d'affaiblissement k correspondant aux divers mélanges glycériques ainsi que les concentrations optima de matière fluorescente. On a indiqué en outre les valeurs de la densité d , de la viscosité η (**) exprimée en unités CGS et du pouvoir inducteur spécifique ε des différentes solutions à la température à laquelle ont été faites les mesures de pouvoir fluorescent.

TABLEAU 20.

Valeurs relatives aux solutions glycériques (t = 15°)

Teneur en glycérine		k	$\frac{1}{k}$	ε	d	η
ρ	g/cm^3					
0,00	0,000	0,488.10 ³	2,05.10 ⁻³	81,1	1,012	0,010
0,25	0,315	0,260.10 ³	2,80.10 ⁻³	73,3	1,075	0,085
0,50	0,630	0,225.10 ³	4,38.10 ⁻³	64,5	1,146	0,115
0,75	0,945	0,137.10 ³	7,30.10 ⁻³	58,4	1,205	0,516
0,90	1,135	0,102.10 ³	9,80.10 ⁻³	55,4	1,241	4,017
1,00	1,261	0,090.10 ³	11,10.10 ⁻³	54,5	1,261	16,515

Une étude analogue faite sur des solvants constitués par des sirops alcalins de saccharose et de glucose (***) est résumée par le tableau 21 qui donne les

(*) Les mélanges étaient faits à chaud à une température de 50° environ avec de la glycérine additionnée d'une quantité convenable de soude caustique. Les solutions à forte teneur en glycérine étaient soumises au vide, à cette température, pour l'élimination des bulles gazeuses jusqu'à l'obtention d'un milieu pratiquement non diffusant.

(**) La viscosité était mesurée avant et après la mesure du pouvoir fluorescent par une méthode d'écoulement à l'aide de tubes d'Oswald préalablement étalonnés et suivant la technique indiquée par MARINESCO [15].

(***) Les solutions de sucres additionnées de soude caustique en sorte que la teneur soit décimale étaient préparées à chaud vers 70°, et soumises au vide jusqu'à l'obtention d'un milieu pratiquement non diffusant en comparaison de la fluorescence intense de l'uranine. Les sirops concentrés de glucose étaient préparés dans les cuves à expériences par fusion lente et chauffe prolongée; on obtenait ainsi des solutions bien transparentes se refroidissant sans cristalliser.

valeurs de k , ε et η relatives à ces solvants. La teneur ρ en sucre est exprimée en grammes par cm^3 de solution.

TABLEAU 21.

Valeurs relatives à des sirops de sucre ($t = 15^\circ$).

Teneur ρ en sucre	k	ε	η
Eau	$0,488.10^3$	81,1	0,010
Saccharose 0,50 g/cm ³	$0,362.10^3$	74,9	0,082
Saccharose 0,75 g/cm ³	$0,301.10^3$	73,1	0,310
Saccharose 1,00 g/cm ³	$0,235.10^3$	70,1	1,420
Glucose 0,50 g/cm ³	$0,334.10^3$	73,3	0,098
Glucose 1,00 g/cm ³	$0,146.10^3$	62,9	1,950
Glucose 5,00 g/cm ³	$0,105.10^3$	59,8	27,6

Si l'on représente les valeurs de k en fonction de la viscosité η , les courbes obtenues pour les solutions dans les liquides glycériques et dans les sirops de sucres sont assez différentes ce qui indique bien que l'accroissement de viscosité ne peut, à lui seul, rendre compte de la diminution du coefficient k lorsqu'on utilise des solvants contenant des quantités croissantes de glycérine ou de sucre. Pour des valeurs de η croissantes, la diminution de k est plus rapide dans les solvants glycériques que dans les sirops de sucres.

Ce fait peut s'expliquer en tenant compte de la variation du coefficient k avec le pouvoir inducteur spécifique ε du solvant qu'une étude antérieure a fait apparaître comme indépendante des propriétés chimiques des dissolvants utilisés (III^e partie).

§ 53. — Admettons, en première approximation, que le coefficient k dépende séparément de la viscosité et du pouvoir inducteur spécifique du solvant (*). Nous avons établi antérieurement que le coefficient k est lié au pouvoir inducteur spécifique ε par la relation :

$$k = \frac{k_0}{1 + Bk_0\varepsilon_0},$$

k_0 et ε_0 valeurs correspondant aux solutions dans l'eau.

A partir de cette formule, on peut, des valeurs expérimentales de k , déduire les valeurs k' qui auraient été obtenues si le pouvoir inducteur spécifique du solvant avait conservé la valeur ε_0 relative à l'eau. On a évidemment :

$$k' = k_0 + k - \frac{k_0}{1 + Bk_0(\varepsilon_0 - \varepsilon)},$$

(*) Avec les sirops de glucose, nous avons observé quelques anomalies dans la décroissance du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration en fluorescéine ; comme l'a signalé M^{lle} CARCHOIS [6], la décroissance est plus rapide que ne l'indique la loi exponentielle aux faibles concentrations et aux grandes concentrations la variation du pouvoir fluorescent est au contraire beaucoup moins grande que ne l'indique cette loi. Nous avons calculé le coefficient k dans l'intervalle de concentrations où la loi exponentielle se trouve vérifiée.

Le tableau 22 donne les valeurs de k' pour les divers solvants étudiés de viscosité η et de pouvoir inducteur spécifique ε .

TABLEAU 22.

Coefficient k' relatif à l'uranine pour des solvants de viscosité η . ($t = 15^\circ$).

Solvant	η	ε	k	k'
Eau	0,010	81,1	$0,488.10^3$	$0,488.10^3$
Glycérine $\rho = 0,25$	0,035	73,3	$0,360.10^3$	$0,488.10^3$
Glycérine $\rho = 0,50$	0,115	64,5	$0,225.10^3$	$0,466.10^3$
Glycérine $\rho = 0,75$	0,516	58,4	$0,137.10^3$	$0,427.10^3$
Glycérine $\rho = 0,90$	4,017	55,4	$0,102.10^3$	$0,403.10^3$
Glycérine $\rho = 1,00$	16,515	54,5	$0,090.10^3$	$0,396.10^3$
Saccharose 0,50 g/cm ³	0,082	74,9	$0,362.10^3$	$0,475.10^3$
Saccharose 0,75 g/cm ³	0,310	73,1	$0,301.10^3$	$0,437.10^3$
Saccharose 1,00 g/cm ³	1,420	70,1	$0,235.10^3$	$0,408.10^3$
Glucose 0,50 g/cm ³	0,098	73,3	$0,334.10^3$	$0,470.10^3$
Glucose 1,00 g/cm ³	1,950	62,9	$0,146.10^3$	$0,408.10^3$
Glucose 5,00 g/cm ³	27,6	59,8	$0,105.10^3$	$0,384.10^3$

Les courbes de la figure 23 représentent k en fonction de ε ; on voit que les courbes relatives aux différents solvants de viscosités importantes sont distinctes.

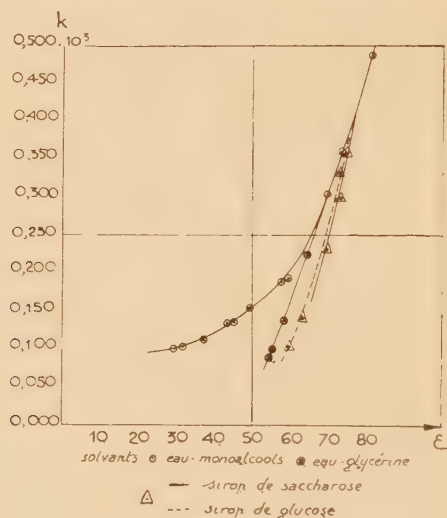


Fig. 23.

Les valeurs du coefficient k' diminuent à mesure que croît la viscosité et semblent tendre vers une limite lorsque la viscosité augmente indéfiniment, résultat en bon accord avec ceux qu'ont obtenus Jean PERRIN et Francis PERRIN en opérant avec des solvants de viscosité pratiquement infinie (solutions solides et solvants vitreux). Aux faibles viscosités, k' reste sensiblement constant ce qui peut expliquer les résultats donnés par les divers solvants utilisés antérieurement.

En utilisant l'huile de ricin comme solvant, le coefficient d'affaiblissement k a été trouvé très faible comme on pouvait s'y attendre par suite de la valeur peu élevée du pouvoir inducteur spécifique et de la grande viscosité du milieu. Toutefois la médiocre solubilité de l'uranine dans ce solvant ne nous a pas donné la possibilité d'entreprendre des mesures précises.

§ 54. **Cas de l'éosine et de la rhodamine B.** — Afin de reconnaître si les résultats obtenus avec l'uranine pouvaient être généralisés, nous avons repris un certain nombre des expériences précédentes avec d'autres matières colorantes fluorescentes. La technique est restée la même et nous ne donnerons ici que les principaux résultats.

Le tableau 23 résume les mesures faites sur des solutions d'éosine de viscosités échelonnées et donne les valeurs obtenues pour les différents coefficients définis antérieurement.

TABLEAU 23.

Coefficient k' relatif à l'éosine pour des solvants de viscosité η ; $t = 15^\circ$.

Solvant	η	ε	k	k'
Eau	0,010	81,1	$0,173.10^3$	$0,173.10^3$
Glycérine $\rho = 0,50$	0,115	64,5	$0,126.10^3$	$0,166.10^3$
Glycérine $\rho = 0,75$	0,516	58,4	$0,094.10^3$	$0,147.10^3$
Glycérine $\rho = 0,90$	4,017	55,4	$0,083.10^3$	$0,140.10^3$
Glycérine $\rho = 1,00$	16,515	54,5	$0,080.10^3$	$0,138.10^3$
Saccharose 1 g/cm ³	1,420	70,0	$0,113.10^3$	$0,141.10^3$
Glucose 1 g/cm ³	1,950	62,9	$0,097.10^3$	$0,139.10^3$

Le tableau 24 se rapporte à la rhodamine B et donne les résultats obtenus avec cette matière fluorescente.

TABLEAU 24.

Coefficient k' relatif à la rhodamine B pour des solvants de viscosité η ; $t = 15^\circ$.

Solvant	η	ε	k	k'
Eau	0,010	81,1	$2,090.10^3$	$2,090.10^3$
Glycérine $\rho = 0,50$	0,115	64,5	$0,260.10^3$	$2,040.10^3$
Glycérine $\rho = 0,75$	0,516	58,4	$0,185.10^3$	$2,010.10^3$
Glycérine $\rho = 0,90$	4,017	55,4	$0,085.10^3$	$1,950.10^3$
Glycérine $\rho = 1,00$	16,515	54,5	$0,075.10^3$	$1,936.10^3$
Saccharose 1 g/cm ³	1,420	70,0	$0,330.10^3$	$2,005.10^3$
Glucose 1 g/cm ³	1,950	62,9	$0,195.10^3$	$1,985.10^3$

Ainsi, pour les divers colorants fluorescents, l'introduction de substances cristalloïdes qui augmentent la viscosité entraîne une diminution progressive du coefficient k .

§ 55. **Cas des solutions colloïdales.** - On pourrait songer à augmenter la viscosité du solvant par l'introduction de colloïdes lyophiles (gomme arabique, gélatine...) qui, même sous de faibles concentrations, produisent un accroissement considérable de la viscosité. Il serait possible d'étudier l'influence de la viscosité dans des conditions où le pouvoir inducteur spécifique de la solution n'éprouverait que des variations insignifiantes. En fait, dans de tels solvants nous n'avons pu mettre en évidence de variations appréciables du coefficient d'affaiblissement k qui conserve la valeur correspondant à la solution aqueuse.

Ces résultats s'accordent avec les observations de BANOV [1] sur les spectres d'absorption des solutions de matières fluorescentes additionnées de colloïdes. D'après cet auteur ces spectres sont identiques à ceux que présentent les solutions dans l'eau. Ces résultats sont également à rapprocher de ceux qu'ont trouvés CARELLI et PRINGSHEIM [5] ainsi que WAWILOW et LEWSCHIN [33, 12] au cours de recherches relatives à l'influence des colloïdes hydrophiles sur la polarisation de la lumière de fluorescence. La variation du taux de polarisation avec la viscosité, très importante avec les solvants glycériques et les sirops de sucres, est généralement faible avec les solutions colloïdales.

Tous ces faits semblent indiquer que la viscosité des colloïdes hydrophiles, mesurée par les méthodes habituelles, est très supérieure à celle qui intervient dans le mouvement brownien et les phénomènes de diffusion.

Voici par exemple les vitesses de diffusion ρ en cm. par jour observées en disposant une solution d'uranine ($c = 0,1 \cdot 10^{-3}$ g/cm³) au-dessus de quelques liquides visqueux. Les expériences étaient faites dans des tubes de 2 centimètres de diamètre contenant 25 cm³ des différents solvants.

TABLEAU 25.

*Vitesse de diffusion de l'uranine dans quelques solvants ($t = 15^{\circ} \pm 2^{\circ}$)
et viscosité mesurée par la méthode d'écoulement ($t = 15^{\circ}$).*

Solvants	η	ρ
Glycérine pure	16,515	0,08
Glycérine 1,435 g/cm ³	4,017	0,10
Glucose 1,0 g/cm ³	1,950	0,10
Saccharose 1,0 g/cm ³	1,420	0,17
Glycérine 0,945 g/cm ³	0,516	0,22
Glycérine 0,630 g/cm ³	0,115	0,48
Agar-agar 0,001 g/cm ³	2,1 ?	0,48
Gomme arabique 0,82 g/cm ³	3,20 ?	0,54

La vitesse de diffusion de l'uranine dans la solution de gomme qui a servi à cette expérience est nettement plus grande que la vitesse correspondant à une solution glycérique à 50 %. En se rapportant aux résultats trouvés antérieurement pour l'influence propre de la viscosité sur la valeur du coefficient k on peut remarquer que la viscosité « microscopique » de cet ordre n'a pas d'effet

appréciable sur la valeur de k . Cette remarque permet sans doute de comprendre que la viscosité due à des substances colloïdales n'exerce pas d'influence sensible sur l'extinction de la fluorescence de l'uranine en solution concentrée.



Fig. 24.

§ 56. Conclusion. — En tenant compte de la variation du coefficient d'affaiblissement k due à la diminution du pouvoir inducteur spécifique par l'introduction, dans les solutions fluorescentes, de substances cristalloïdes qui en augmentent la viscosité, on constate que ce coefficient décroît lorsque la viscosité du milieu augmente.

La courbe obtenue en représentant la vitesse de diffusion en fonction de la viscosité η pour les divers solvants étudiés présente un parallélisme très net avec la courbe représentative de k' en fonction de η (figure 24). Ce résultat s'accorde avec l'hypothèse rattachant la décroissance du rendement lumineux des solutions fluorescentes en fonction de leur concentration à la vitesse de diffusion des molécules.

CHAPITRE II

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE POUVOIR FLUORESCENT

§ 57. — Les recherches de Jean PERRIN et de Francis PERRIN ont établi que pour les substances phosphorescentes un abaissement considérable de la température fait croître indéfiniment la durée d'émission (§ 1). Dans le cas des fluorescences, la durée d'émission tend, dans les mêmes conditions, vers une limite finie. Le rendement lumineux qui, pour les fluorescences, est proportionnel à la durée d'émission tend donc lui aussi vers une limite finie lorsque la température atteint des valeurs très basses [19]. Toutefois la variation de ce rendement en fonction de la température ne semble pas obéir à une loi simple ni même s'effectuer toujours dans un sens déterminé lorsqu'on ne met en œuvre que des variations de température relativement faibles (*). C'est ce qui résulte notamment des recherches de WALTER [31], WAWILOW et LEWSCHIN [33, 13], JENNESS [10^{bis}] et GAVIOLA [9].

Il semble difficile d'interpréter quantitativement les variations observées, la température influant sur de nombreux facteurs : coefficient de diffusion des molécules dissoutes, dissociation électrolytique, pouvoir inducteur spécifique et viscosité du solvant, etc... Cependant, ainsi que l'a fait remarquer Francis PERRIN [20], une telle étude peut fournir des indications qualitatives. Lorsque l'extinction de la fluorescence dépend de la présence de molécules associées, une élévation de température qui produit toujours une dissociation doit toujours augmenter le pouvoir fluorescent. Si, au contraire, l'association est négligeable et si les désactivations induites se produisent entre molécules libres, l'élévation de température qui active la diffusion doit diminuer le pouvoir fluorescent des solutions concentrées.

Nous avons repris d'une manière plus complète quelques-uns des travaux faits antérieurement par des méthodes différentes, afin de déterminer, pour divers solvants (**), l'influence de la température dans l'intervalle

(*) Nous ne reviendrons pas sur le rôle de l'énergie thermique du milieu permettant d'expliquer que la fréquence de certaines radiations de fluorescences puisse être plus élevée que celle de la radiation excitatrice.

(**) Il n'entrait pas dans le cadre de ce travail d'étudier en détail les modifications des spectres d'absorption et de fluorescence en fonction de la température, recherches faites d'ailleurs par de nombreux auteurs parmi lesquels nous citerons : SOEDENBORG [28], VAN DER PLAATS [22], WAWILOW et LEWSCHIN [33, 13, 14], PORITSKY [23], SPEAS [29] et JENESS [10^{bis}].

Nous nous sommes toutefois assuré, par des mesures directes faites à l'aide d'un spectro-

de 0 à 80° (*): 1° sur le pouvoir fluorescent extrapolé; 2° sur les valeurs du coefficient d'affaiblissement k .

§ 58. **Cas de l'uranine.** — Les solutions dans différents solvants étaient préparées dans les conditions indiquées antérieurement (§ 35). On a repré-

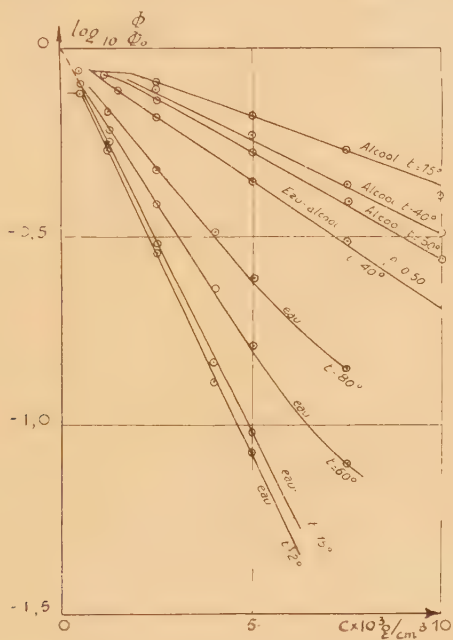


Fig. 25.

senté, sur les courbes de la figure 25, $\log_{10} \frac{\Phi}{\Phi_0}$ en fonction de la concentration c en fluorescéine acide pour quelques-uns des solvants étudiés à différentes tempé-

photomètre de Jobin et Yvon, que ces modifications n'étaient pas susceptibles d'apporter de graves erreurs sur l'évaluation du pouvoir fluorescent global dans les conditions spectrales que nous nous sommes fixées. Pour l'uranine par exemple, en solution aqueuse de concentration $c = 0,5 \cdot 10^{-3}$ g/cm³, lorsque la température passe de 15° à 80°, le maximum du spectre de fluorescence se déplace de 5200 à 5320 UA tandis que le maximum du spectre d'absorption passe de 5020 à 5100 UA. Dans les mêmes conditions, le maximum du spectre de fluorescence de la rhodamine B passe de 5730 à 5840 UA, le déplacement du maximum du spectre d'absorption correspondant étant de 5630 à 5665 UA.

(*) La cuve contenant la solution fluorescente était placée dans un thermostat réglé à la température choisie. Après avoir retiré la cuve du thermostat, on effectuait la mesure photométrique aussi rapidement que possible. Plusieurs couples thermoélectriques disposés dans la solution fluorescente permettaient de suivre les variations exactes de sa température. Cette technique très simple a pu être utilisée parce que le pouvoir fluorescent n'éprouve, pour des fluctuations de température de 2° à 3°, que des variations inférieures aux erreurs de mesures photométriques. Pour des températures comprises entre 1 et 45°, la température restait constante à 1° près pendant la mesure; entre 45° et 80°, la variation pouvait atteindre 3°.

ratures et sur la figure 26 la même quantité en fonction de la température pour différentes valeurs de c dans l'eau, Φ_0 étant le pouvoir fluorescent extrapolé relatif à la solution aqueuse à 15°.

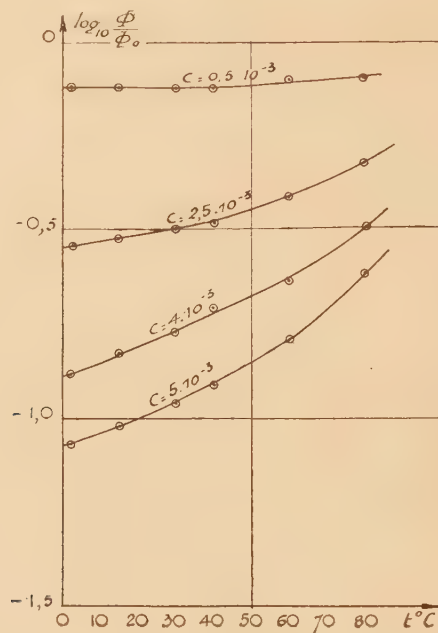


Fig. 26.

On constate que le pouvoir fluorescent extrapolé conserve une valeur sensiblement invariable dans l'intervalle de température où les expériences ont eu lieu.

Le tableau suivant donne les valeurs des coefficients k correspondant à différents solvants pour quelques températures.

TABLEAU 26.

Coefficient k relatif à l'uranine en solution à différentes températures

Solvants $\left(\text{NaOH } \frac{\text{N}}{10}\right)$	$k \cdot 10^{-3}$						
	$t = 2^\circ$	$t = 15^\circ$	$t = 30^\circ$	$t = 40^\circ$	$t = 50^\circ$	$t = 60^\circ$	$t = 80^\circ$
Eau	0,493	0,488	0,442	0,419	—	0,364	0,267
Eau-alcool $\rho = 0,50$	0,155	0,155	—	0,155	—	0,148	—
Eau-acétone $\rho = 0,60$	0,102	0,110	—	0,119	—	0,129	—
Alcool éthylique	0,084	0,087	0,098	0,112	0,129	—	—

§ 59. **Cas du jaune d'acridine.** — Nous avons étudié l'influence de la température sur le pouvoir fluorescent de différentes solutions de jaune d'acridine. Comme pour l'uranine, on constate que le pouvoir fluorescent extrapolé conserve une valeur sensiblement invariable lorsqu'on change la température. Le coefficient d'affaiblissement k éprouve des variations.

Voici en résumé les valeurs de k à différentes températures, obtenues en étudiant la décroissance du pouvoir fluorescent de diverses solutions de jaune d'acridine en fonction de la concentration.

TABLEAU 27.

Coefficient k relatif au jaune d'acridine en solution à différentes températures

Solvant	$k \cdot 10^{-3}$					
	$t = 2^{\circ}$	$t = 15^{\circ}$	$t = 40^{\circ}$	$t = 50^{\circ}$	$t = 60^{\circ}$	$t = 80^{\circ}$
Eau	—	—	10,10	9,00	7,30	2,90
Eau-alcool $\rho = 0,50$	0,98	0,89	0,76	0,69	0,58	—
Eau-acétone $\rho = 0,60$	0,64	0,62	0,58	0,54	0,48	—
Alcool éthylique	0,42	0,45	0,48	0,54	—	—

Au voisinage de la température normale, le pouvoir fluorescent des solutions de jaune d'acridine dans l'eau présente une décroissance si rapide lorsque la concentration en matière fluorescente augmente qu'il n'est pas possible de déterminer le coefficient k . Une élévation de température produit une diminution de ce coefficient, ce qui indique que l'association moléculaire doit être considérable. Cette association est très notable dans les mélanges en proportions égales d'eau et d'alcool. Elle paraît encore sensible dans les solutions alcooliques car l'élévation de température ne produit en définitive qu'une augmentation peu importante du coefficient k .

§ 60. **Cas de la rhodamine B.** — Les résultats de cette étude sont fort différents de ceux que l'on obtient avec l'uranine, l'éosine, l'érythrosine, le jaune d'acridine, etc...

En représentant sur un graphique $\log_{10} \frac{\Phi}{\Phi_0}$ en fonction de c , pour chacun des solvants et pour diverses températures, on constate que le pouvoir fluorescent extrapolé diminue lorsque la température croît. Ce résultat est général et s'observe pour les différentes rhodamines et les divers solvants que nous avons étudiés. Il serait difficile de tirer quelque conclusion des variations relevées sur le pouvoir fluorescent d'une solution de concentration donnée. Au contraire la méthode que nous avons adoptée permet d'examiner séparément la variation du pouvoir fluorescent extrapolé et du coefficient d'affaiblissement.

Les tableaux suivants donnent, dans le cas de la rhodamine B, les pouvoirs

fluorescents extrapolés (*) (le pouvoir fluorescent extrapolé de cette substance dans l'eau à 15° étant pris arbitrairement égal à l'unité) et les coefficients d'affaiblissement k relatifs à différentes températures et à un certain nombre de solvants.

TABLEAU 28.

Pouvoir fluorescent extrapolé de la rhodamine B à différentes températures

Solvant	$\frac{\Phi_0'}{\Phi_0} \frac{a_0 + b_0}{a_0' + b_0'}$					
	$t = 2^\circ$	$t = 15^\circ$	$t = 30^\circ$	$t = 40^\circ$	$t = 50^\circ$	$t = 60^\circ$
Eau	1,15	1,00	0,60	0,29	—	0,10
Alcool éthylique	1,32	1,20	0,66	0,33	0,19	—
Acétone	1,30	1,20	0,70	0,34	0,22	—
Anhydride acétique	1,30	1,16	0,65	0,30	0,21	0,12

TABLEAU 29.

Coefficient d'affaiblissement de la rhodamine B à différentes températures

Solvant	$k \cdot 10^{-3}$						
	$t = 2^\circ$	$t = 15^\circ$	$t = 30^\circ$	$t = 40^\circ$	$t = 50^\circ$	$t = 60^\circ$	$t = 80^\circ$
Eau	2,150	2,090	1,690	1,290	—	—	—
Eau-alcool $\rho = 0,50$	0,175	0,167	0,155	0,142	0,130	0,115	—
Alcool éthylique	0,080	0,092	0,108	0,133	0,200	—	—
Acétone	0,084	0,093	0,104	0,125	0,188	—	—
Anhydride acétique	0,081	0,089	0,106	0,130	0,195	0,255	0,325

En tenant compte des variations des coefficients d'absorption, on peut déduire des résultats contenus dans le tableau 28 qu'à une température donnée le pouvoir fluorescent extrapolé de la rhodamine B a sensiblement même valeur pour les divers solvants étudiés ; mais il diminue lorsque la température des solutions augmente.

Le coefficient d'affaiblissement k relatif aux solutions aqueuses diminue lorsque la température augmente. Dans les solvants de pouvoir inducteur spécifique peu élevé le coefficient k augmente lorsqu'on élève la température.

§ 61. Conclusion. — En résumé, on constate que :

1° La loi de Francis PERRIN représente bien la variation du pouvoir fluo-

(*) Nous avons montré qu'il s'agit de manière précise de la quantité : $\frac{\Phi_0'}{\Phi_0} \frac{a_0 + b_0}{a_0' + b_0'}$. (§ 24)

rescent en fonction de la concentration en matière fluorescente à toutes les températures étudiées;

2° Le pouvoir fluorescent extrapolé des rhodamines diminue toujours lorsqu'on élève la température. Au contraire les pouvoirs fluorescents extrapolés des autres matières fluorescentes étudiées restent constants aux erreurs d'expérience près.

3° Le coefficient d'affaiblissement k augmente avec la température pour les solvants de pouvoir inducteur assez faible (alcools, acétone...). Il est vraisemblable que pour les substances dissoutes dans ces solvants l'association est négligeable; les désactivations induites se produisant entre molécules libres, l'élévation de température qui active la diffusion augmente la probabilité des rencontres entre molécules dissoutes.

4° Le coefficient d'affaiblissement k relatif aux solutions dans l'eau diminue lorsqu'on élève la température. Dans ces conditions, on peut penser que l'extinction de la fluorescence dépend de la présence de molécules associées pour lesquelles une désactivation induite se produit toujours par suite de la proximité maxima d'une molécule semblable (*). L'élévation de température qui provoque une dissociation diminue donc la probabilité de désactivation. L'examen des courbes de la figure 26 représentant pour différentes concentrations d'uranine en solution dans l'eau la variation du pouvoir fluorescent en fonction de la température (le pouvoir fluorescent limite étant sensiblement indépendant de la température) indique bien que l'augmentation de pouvoir fluorescent en fonction de la température est d'autant plus accentuée que la concentration en matière fluorescente est plus élevée c'est-à-dire que l'importance de l'association moléculaire est plus considérable.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. BANOV (A.-W.). — *Zeit. f. Phys.*, t. **58**, p. 811, 1929.
2. BANOV (A.-W.). — *J. d. Chim. Phys. russe*, t. **5**, p. 46; 1934.
3. BOUCHARD (J.). — *C. R.* t. **198**, p. 649, 1934.
4. BOUDIN (M^{lle} S.). — *J. d. Chim. Phys.*, t. **27**, p. 285, 1930.
5. CARELLI et PRINGSHEIM. — *Zeit. f. Phys.*, t. **18**, p. 317, 1923.
6. CAUCHOIS (M^{lle} Y.). — *J. d. Chim. Phys.*, t. **27**, p. 336, 1930.
7. DIXON (A. A.). — *J. Opt. Soc. Amer.*, t. **21**, p. 250, 1931.
8. EWLES. — *Proc. Roy. Soc., A* **129**, p. 509, 1930.
9. GAVIOLA (E.). — *Zeit. f. Phys.*, t. **42**, p. 853 et 862, 1927.
10. GAVIOLA (E.) et PRINGSHEIM (P.). — *Zeit. f. Phys.*, t. **43**, p. 384, 1927.
- 10 bis. JENNESS (J.-R.). — *Phys. Rev.*, t. **34**, p. 1275, 1929.
11. KNOBLAUCH (O.). — *Pogg. Ann.*, t. **54**, p. 193, 1895.

(*) D'après Francis PERRIN [20], les molécules associées interviendraient d'ailleurs doublement dans l'extinction de la fluorescence : un peu directement et beaucoup par l'intermédiaire de transferts d'activation.

12. LEWSCHIN (W. L.). — *Zeit. f. Phys.*, t. **34**, p. 330, 1925.
 13. LEWSCHIN (W. L.). — *Zeit. f. Phys.*, t. **43**, p. 230, 1927.
 14. LEWSCHIN (W. L.). — *J. d. Chim. Phys. russe*, t. **2**, p. 641, 1931.
 15. MARINESCO (N.). — *J. d. Chim. Phys.*, t. **24**, p. 572 et p. 593, 1927.
 16. PERRIN (Francis). — *C. R.*, t. **174**, p. 2254, 1924.
 17. PERRIN (Francis). — *C. R.*, t. **182**, p. 219, 1926.
 18. PERRIN (Francis). — *C. R.*, t. **182**, p. 929, 1926.
 19. PERRIN (Francis). — *Thèses*, Paris, Série A, n° 1214, 1929.
 20. PERRIN (Francis). — *C. R.*, t. **192**, p. 1727, 1931.
 21. PERRIN (Jean). — *C. R.*, t. **177**, p. 469, 1923.
 22. PLAATS (Van der B. J.). — *Ann. der. Phys.*, t. **47**, p. 429, 1915.
 23. PORITSKY (A.). — *J. Frank. Inst.*, t. **197**, p. 526, 1924.
 24. PRINGSHEIM (P.) et WAWILOW (S. J.). — *Zeit. f. Phys.*, t. **37**, p. 705, 1926.
 25. SCHISCHLOWSKI (A. A.) et WAWILOW (S. J.). — *Phys. Zeit. d. Soviet Union*, t. **5**, p. 379, 1934.
 26. SCHMIDT (G. C.). — *Wied. Ann.*, t. **58**, p. 103, 1895.
 27. SCHMIDT (G. C.). — *Ann. der Phys.*, t. **65**, p. 247, 1921.
 28. SÖDERBORG (B.). — *Ann. der Phys.*, t. **41**, p. 381, 1913.
 29. SPEAS (E. W.). — *Phys. Rev.*, t. **31**, p. 569, 1928.
 30. TIEDE. — *Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell.*, t. **53**, p. 247, 1921.
 31. WALTER (B.). — *Wied. Ann.*, t. **36**, p. 518, 1889.
 32. WAWILOW (S. J.). — *Zeit. f. Phys.*, t. **50**, p. 52, 1928.
 33. WAWILOW (S. J.) et LEWSCHIN (W. L.). — *Zeit. f. Phys.*, t. **16**, p. 142, 1923.
 34. WAWILOW (S. J.) et LEWSCHIN (W. L.). — *Zeit. f. Phys.*, t. **35**, p. 926, 1926.
 35. WAWILOW (S. J.) et LEWSCHIN (W. L.). — *Zeit. f. Phys.*, t. **48**, p. 397, 1928.
 36. WAWILOW (S. J.) et FRANK (M.). — *Zeit. f. Phys.*, t. **69**, p. 100, 1931.
 37. WIEDEMANN (E.). — *Wied. Ann.*, t. **34**, p. 446, 1888.
-

CINQUIÈME PARTIE

INFLUENCE EXERCÉE PAR LA PRÉSENCE DE SUBSTANCES ÉTRANGÈRES SUR LE POUVOIR FLUORESCENT. INHIBITEURS INCOLORES

CHAPITRE PREMIER

INFLUENCE EXERCÉE PAR LA PRÉSENCE D'ÉLECTROLYTES EN SOLUTION CONCENTRÉE SUR LA DÉCROISSANCE DU POU- VOIR FLUORESCENT EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN MATIÈRE FLUORESCENTE

§ 62. — L'interprétation de la décroissance du rendement lumineux des solutions fluorescentes en fonction de la concentration par la seule considération des désactivations cinétiques induites intervenant en milieu fluide lorsque dans le voisinage d'une molécule activée se trouve une molécule ordinaire de même nature ne suffit pas pour rendre compte des variations que présente cette décroissance pour une même matière fluorescente dissoute dans divers solvants. Francis PERRIN a fait observer, en effet [14], que le coefficient d'affaiblissement k ne devrait dépendre en première approximation que de la viscosité qui fixe le coefficient de diffusion et peut être la probabilité de désactivation induite à chaque distance [12]. Si l'on envisage des solvants de propriétés physico-chimiques très différentes, la viscosité dont nous avons étudié l'influence n'est pas le facteur principal qui intervient dans les variations du coefficient k ; nous avons montré que ce coefficient dépend principalement du pouvoir inducteur spécifique du solvant.

Nous avons rappelé antérieurement que d'après WALTER [23] l'extinction des fluorescences dans les solutions concentrées serait due à l'association des molécules dissoutes, association décelée par les modifications du spectre d'absorption et notamment par l'apparition d'une bande nouvelle lorsque la concentration augmente. SÖDERBORG [18] signale dans le même sens que la bande d'absorption de l'éosine présente deux maxima lorsque la solution n'est pas fluorescente; celui d'entre eux qui correspond à la longueur d'onde la plus élevée est prédominant lorsque la solution est fluorescente. Reprenant ces recherches, Lew-

SCHIN [1] puis BANOV [2] ont montré que l'association est beaucoup plus importante dans les solvants où la décroissance du pouvoir fluorescent est rapide que dans ceux où elle est lente.

Parmi les solvants que nous avons utilisés, l'eau a fourni, pour les différentes matières fluorescentes envisagées, les plus grandes valeurs du coefficient k ; ce solvant apparaît donc, dans l'hypothèse précédente, comme favorisant au plus haut degré les phénomènes d'association moléculaire.

Pour étudier l'influence de l'association sur la variation du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration en matière fluorescente, il était intéressant de chercher à en augmenter l'importance. On peut y parvenir par l'addition, à la solution de matière colorante fluorescente, d'une quantité suffisante d'électrolyte (*) qui détermine notamment une modification du spectre d'absorption de la matière dissoute (**).

Francis PERRIN [14] a signalé que la décroissance du pouvoir fluorescent, d'une solution de fluorescéinate de potassium, en fonction de la concentration, était beaucoup plus rapide dans un solvant constitué par une solution 3,9 fois normale de ClK qu'en solution dans l'eau, les concentrations optima étant respectivement de $2,74 \cdot 10^{-3}$ et $1,42 \cdot 10^{-3}$ g/cm³. Pour une concentration de 1 pour 100 en fluorescéine, l'association qui se traduit par une simple bosse sur la courbe d'absorption de la solution exempte de ClK donne naissance, en présence de ClK sous la concentration 3,9 N, à une deuxième bande nettement distincte dont le maximum correspond à une longueur d'onde 4.680 UA tandis que la bande principale a son maximum pour 4.920 UA.

§ 63. — L'étude de la variation du pouvoir fluorescent de différentes matières colorantes dans diverses solutions électrolytiques montre que ce résultat est général.

Les courbes de la figure 27 donnent, en exemple, les résultats que nous avons obtenus avec la fluorescéine. Les mesures étaient faites à la température de 15° dans les conditions exposées antérieurement.

On constate que la loi de décroissance exponentielle du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration en matière fluorescente est vérifiée jusqu'à une valeur c_1 de cette concentration qui diminue à mesure que la solution contient une plus grande quantité d'électrolyte. C'est ce que montrent en exemple les graphiques de la figure 27.

(*) Nous verrons (chapitre II) que l'addition d'électrolyte à une solution fluorescente est susceptible, dans certains cas, d'exercer un effet inhibiteur sur la molécule fluorescente. Nous n'envisageons dans le présent chapitre que des électrolytes n'ayant aucune action sur le pouvoir fluorescent limite et n'abaissant pas pratiquement le pouvoir fluorescent des solutions de faible concentration en matière fluorescente ; ceci permet, en outre, de supposer qu'il n'y a pas réaction chimique proprement dite entre la matière fluorescente et l'électrolyte.

(**) Cette action d'un électrolyte très concentré sur les matières colorantes fluorescentes peut se rattacher aux considérations développées par VLÈS sous le nom de « massivité moléculaire » et étudiées par cet auteur et ses collaborateurs [21].

TABLEAU 30

Coefficient d'affaiblissement k relatif à la fluorescéine en solution en présence de divers électrolytes.

Solvant ($\text{NaOH} \frac{\text{N}}{10}$)	k	Solvant ($\text{NaOH} \frac{\text{N}}{10}$)	k
Eau	$0,488.10^3$	$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{Na N}$	$0,494.10^3$
ClK N	$0,488.10^3$	$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{Na 2,5N}$	$0,581.10^3$
ClK 2N	$0,548.10^3$	$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{Na 4N}$	$0,782.10^3$
ClK 3N	$0,875.10^3$	$\text{SO}^4\text{Na}^2 \frac{\text{N}}{2}$	$0,492.10^3$
$\text{NO}^3\text{K 2N}$	$0,497.10^3$	$\text{SO}^4\text{Na}^2 \text{N}$	$0,644.10^3$
$\text{NO}^3\text{K 3N}$	$0,525.10^3$	$\text{SO}^4\text{Na}^2 2\text{N}$	$0,960.10^3$

Les résultats obtenus avec la rhodamine B conduisent à une conclusion analogue.

§ 64. Conclusion. — L'addition à une solution concentrée d'une matière fluorescente d'une quantité suffisante d'électrolyte qui augmente l'association moléculaire abaisse toujours le pouvoir fluorescent.

La décroissance du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration c en matière fluorescente dissoute dans des solutions aqueuses contenant des quantités importantes d'électrolyte suit une loi exponentielle jusqu'à une concentration c_1 d'autant plus faible que les solutions contiennent une plus grande quantité d'électrolyte.

Le pouvoir fluorescent extrapolé conserve, en présence des divers électrolytes étudiés, la valeur relative à la solution aqueuse (*).

Le coefficient d'affaiblissement k augmente avec la concentration en électrolyte mais l'action du sel ne s'exerce qu'en solution très concentrée dans les conditions où apparaît une modification de spectre d'absorption de la matière fluorescente dissoute.

(*) Les légères diminutions des ordonnées à l'origine relatives aux solutions contenant des concentrations importantes d'électrolytes s'expliquent par l'augmentation des coefficients d'absorption § 21. Ceci n'autorise pas à affirmer que le pouvoir fluorescent limite réel conserve une valeur rigoureusement invariable.

CHAPITRE II

ÉTUDE QUANTITATIVE DES INHIBITEURS INCOLORES DE LA FLUORESCENCE

§ 65. — On a souvent signalé que l'addition de certaines substances étrangères, même sous faible concentration, à une solution fluorescente peut réduire dans des proportions importantes l'intensité du rayonnement de fluorescence.

1^o Jean PERRIN [15] a montré que l'introduction, dans une solution fluorescente, d'une matière colorante ayant une bande d'absorption voisine diminue le pouvoir fluorescent spécifique de la première substance. Ce phénomène s'interprète de la même manière que la décroissance du pouvoir fluorescent quand la concentration en matière fluorescente augmente (§ 16). L'identité chimique de deux molécules en présence n'est pas nécessaire pour qu'une désactivation induite se produise. Il suffit que les molécules soient en résonance c'est-à-dire aient des fréquences d'activation peu différentes ce qui se traduit par des bandes d'absorption voisines dans le spectre.

2^o Certaines substances n'ayant aucune bande d'absorption dans le spectre visible ni dans le proche infra-rouge ou dans le proche ultra-violet, introduites dans la solution d'une matière fluorescente, diminuent le rendement lumineux sans cependant modifier chimiquement la molécule fluorescente. Sous des concentrations suffisantes, leur action est si intense que la solution ne présente plus qu'une fluorescence inappréciable bien que la courbe d'absorption de la matière fluorescente dissoute n'ait subi aucune modification. Il suffit d'ailleurs de diluer le mélange pour constater aussitôt la réapparition d'une fluorescence brillante.

Cette action inhibitrice semble pouvoir être rattachée à une induction forcée et, d'après Francis PERRIN, elle résulterait ainsi d'une désactivation induite des molécules activées, l'énergie disponible se trouvant finalement dissipée sous forme cinétique [13].

STOKES [19] a rapporté que l'introduction d'acide halogéné ou de chlorure de sodium dans les solutions de sels de quinine provoque une extinction de la fluorescence. Des observations analogues ont été faites sur des substances variées par BUCKINGHAM [7], PINNOW [16], DESHA, SHERRILL et HARRISON [8].

Récemment Francis PERRIN [13] et PRIVAULT [17] ont indiqué que, d'une manière générale, les antioxygènes jouissent de la propriété d'inhiber les solutions fluorescentes.

JETTE et West [10] ont étudié au moyen de cellules photoélectriques la

décroissance de l'intensité de fluorescence du sulfate de quinine et de l'uranine sous l'influence de quantités croissantes de quelques électrolytes. Ces auteurs se sont particulièrement attachés à montrer que l'addition des inhibiteurs n'entraîne aucune modification du spectre d'absorption de la matière fluorescente. Ces recherches ont été effectuées dans le spectre visible et dans l'ultra-violet par des mesures spectrographiques.

VOLMAR et MATHIS [22] ont déterminé, dans des conditions expérimentales données, la concentration de la substance inhibitrice entraînant la suppression de toute fluorescence visible d'une solution de nitrate d'uranyle. La méthode utilisée par ces auteurs ne serait pas applicable à l'étude des matières colorantes fluorescentes, l'extinction de la fluorescence étant rarement totale même pour des concentrations importantes d'inhibiteur.

Parmi les travaux se rapportant aux inhibiteurs de la fluorescence, citons encore les recherches de M^{lle} VITTE [20], de WAWILOW [24] [25], de WEBER [26], et de BANOV [3, 4, 5].

Laissant de côté l'influence des inhibiteurs colorés dont l'étude a été entreprise notamment par M^{lle} CAUCHOIS [8], il nous a paru intéressant d'envisager d'une manière plus approfondie le cas des inhibiteurs incolores afin de rechercher sur un grand nombre d'exemples jusqu'à quel point ces inhibiteurs peuvent être assimilés à des substances antioxygènes et d'examiner si le pouvoir inhibiteur d'une substance donnée, que nous chercherons à définir avec précision, se conserve quelle que soit la nature du solvant et celle de la matière fluorescente.

§ 66. Méthode suivie pour l'étude des inhibiteurs. — Nous résumons dans ce chapitre les résultats des recherches quantitatives que nous avons faites relativement à l'action inhibitrice de molécules les plus diverses sur la fluorescence de quelques matières colorantes fluorescentes dissoutes dans divers solvants.

Les expériences, effectuées au moyen du fluoromètre F. P., ont consisté à comparer le pouvoir fluorescent des solutions pour différentes concentrations de la substance fluorescente et différentes concentrations de l'inhibiteur de manière à pouvoir suivre séparément l'influence de la concentration en matière fluorescente pour une même concentration d'inhibiteur et celle de la concentration en inhibiteur pour une même concentration de matière fluorescente.

Les résultats relatifs à chacun des inhibiteurs étudiés permettent de construire en particulier deux familles de courbes obtenues : 1° en portant en abscisses les concentrations s de l'inhibiteur et en ordonnées les valeurs de $\log_{10} \frac{\Phi}{\Phi_0}$, chacune des courbes se rapportant à une valeur donnée de la concentration c en matière fluorescente (courbes A); 2° en portant en abscisses les concentrations c de la matière fluorescente et en ordonnées les valeurs de $\log_{10} \frac{\Phi}{\Phi_0}$, chacune des courbes étant relative à une concentration s de l'inhibiteur (courbes B). Toutes les concentrations sont exprimées en g. par cm³ de solution. Φ est le pouvoir fluorescent du mélange étudié; Φ_0 le pouvoir fluorescent extrapolé de la matière fluorescente dissoute dans l'eau.

I. — CAS DE L'URANINE EN SOLUTION AQUEUSE (*)

§ 67. **Inhibiteurs constitués par des électrolytes.** — Notre étude a tout d'abord porté sur l'action inhibitrice de quelques électrolytes sur le pouvoir fluorescent des solutions aqueuses d'uranine (**). Les figures 29, 30, 31 et 32 donnent en exemple les résultats obtenus en utilisant comme inhibiteurs : CNSK et IK. Les mesures étaient faites à la température de 15°.

§ 68. — L'étude des résultats obtenus dans les mêmes conditions avec d'autres électrolytes permet d'affirmer que, tout au moins pour des concentrations en inhibiteur assez faibles :

1° Pour une même concentration c en substance fluorescente (courbes A), le pouvoir fluorescent est une fonction exponentielle décroissante de la concentration s que possède dans le mélange le sel introduit ;

2° Pour une même concentration s en sel (courbes B), le pouvoir fluorescent est une fonction exponentielle décroissante de la concentration c en matière fluorescente ;

3° Le coefficient d'affaiblissement k est le même qu'en l'absence de sel (**).

On peut donc poser, pour une concentration donnée s d'inhibiteur :

$$(1) \quad \Phi = \Psi_0 e^{-kc},$$

avec :

$$(2) \quad \Psi_0 = \Phi_0 e^{-hs},$$

h étant le coefficient exponentiel de décroissance du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration s en inhibiteur.

Finalement, le pouvoir fluorescent d'un mélange contenant la substance

(*) Ayant reconnu antérieurement (§ 31) l'influence qu'exerce sur le pouvoir fluorescent de l'uranine, la concentration en ions H^+ de ses solutions, nous avons opéré, dans tous les cas, sur des solutions additionnées de soude caustique de manière à réaliser une concentration décimale de NaOH. Dans l'étude des inhibiteurs constitués par des sels de potassium nous avons vérifié que les résultats obtenus n'étaient pas influencés par la nature de la base alcaline utilisée.

(**) Mlle S. VITTE [20] a déjà employé le fluoromètre de Francis Perrin pour étudier la diminution du pouvoir fluorescent de l'uranine en solution alcaline étendue ($c = 1$ et $c = 2$ g. par litre) en fonction de la concentration de l'inhibiteur introduit. Ses recherches ont porté seulement sur deux inhibiteurs typiques : l'iodure de potassium et la résorcine.

(***) A partir de teneurs importantes d'électrolyte, on constate une légère augmentation du coefficient k en fonction de la concentration en sel. Notamment le coefficient k relatif aux solutions contenant de l'hyposulfite de sodium ou de l'hydro-sulfite de sodium sous une concentration de 80.10^{-3} g/cm³ est égal à $0,501.10^3$ et $0,520.10^3$ respectivement au lieu de $0,488.10^3$ pour les solutions exemptes de sel. Ce résultat peut être rattaché à celui que nous avons établi au chapitre I concernant l'influence générale de fortes concentrations salines sur la valeur de k .

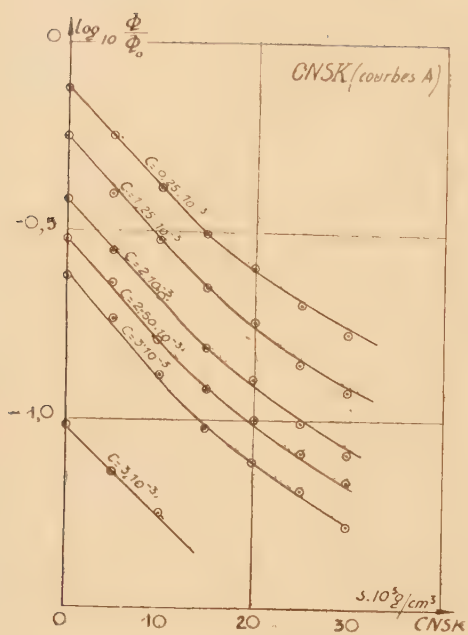


Fig. 29.

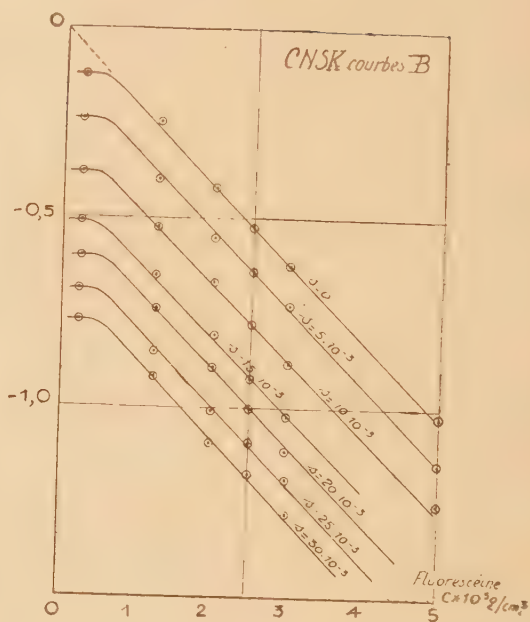


Fig. 30.

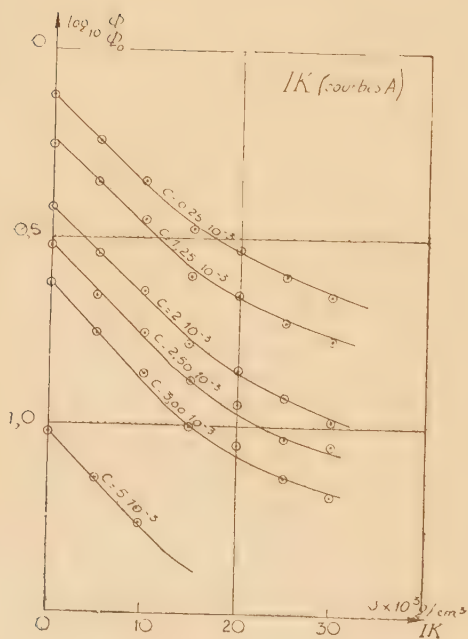


Fig. 31.

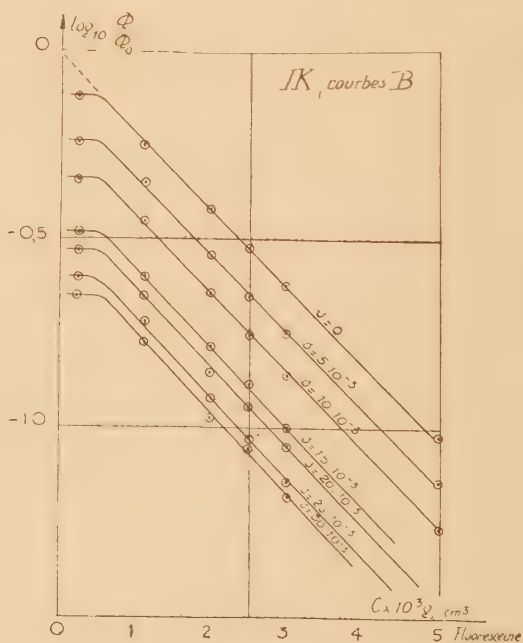


Fig. 32.

fluorescente sous la concentration c et le sel sous la concentration s est fourni par la relation (*) :

$$(3) \quad \Phi = \Phi_0 e^{-(kc + hs)}.$$

Le coefficient h permet d'évaluer d'une manière précise l'activité de l'inhibiteur vis-à-vis de la matière fluorescente.

Le tableau 31 donne les valeurs (**) des coefficients h relatifs aux électrolytes étudiés au point de vue de leur activité sur la fluorescence de l'uranine en solution aqueuse alcaline. Les valeurs de h ont été rapportées aux concentrations en électrolyte pur (en tenant compte éventuellement de l'eau de cristallisation).

TABLEAU 31

Inhibiteur	h	Inhibiteur	h
S Na ²	0,084.10 ³	S ² O ³ Na ²	0,015.10 ³
CNS K	0,058.10 ³	AsO ³ H Na	0,009.10 ³
I K	0,053.10 ³	NO ² Na	0,008.10
S ² O ⁴ Na ²	0,016.10 ³		

Les électrolytes portés dans le tableau 32 peuvent être considérés comme inactifs et caractérisés par une valeur pratiquement nulle du coefficient h .

TABLEAU 32.

Electrolytes inactifs : $h = 0$.

NO ³ K	CO ³ K ²	AsO ⁴ K ³
ClK	SO ³ K ²	PO ⁴ K ³
BrK	SO ⁴ K ²	CH ³ CO ² K
CNK		C ² O ⁴ K ²

(*) Cette relation ne peut être vérifiée expérimentalement aux très faibles concentrations en matières fluorescentes. Nous avons vu (§ 26) que pour $c < c_0$, les mesures faites au fluoromètre donnent des valeurs très sensiblement constantes. Les courbes B indiquent que l'addition des inhibiteurs étudiés n'entraîne pas de modification notable de la concentration critique c_0 .

(**) Il peut être intéressant dans certains cas de comparer l'influence des inhibiteurs à concentration moléculaire égale. Si l'on exprime s en molécules-gramme par cm³, la formule (3) devient :

$$\Phi = \Phi_0 e^{-(kc + Hs)}$$

avec :

$$H = hM,$$

M étant la masse moléculaire, ce qui conduit à une classification un peu différente des inhibiteurs dans l'ordre de leur activité sur l'extinction de la fluorescence.

On a remarqué enfin que la formule (3) est vérifiée jusqu'à une concentration en inhibiteur égale à une certaine limite :

50.10^{-3} g/cm³ environ pour $S^2 O^3 Na^2$, $NO^2 Na$, $S^2 O^4 Na^2$ et $As O^3 H Na^2$;

20.10^{-3} g/cm³ environ pour CNSK

10.10^{-3} g/cm³ environ pour IK

5.10^{-3} g/cm³ environ pour $S Na^2$.

La décroissance exponentielle semble se poursuivre jusqu'à une concentration d'autant plus grande que l'électrolyte est moins actif comme le montrent les résultats consignés dans le tableau 31.

§ 69. Influence du cation. — Nous avons reconnu qu'à concentration moléculaire égale les sels de sodium, de potassium et d'ammonium présentent des pouvoirs inhibiteurs équivalents caractérisés par la même valeur du coefficient h qui ne dépend que de l'anion. Parmi les sels d'autres métaux (*) nos expériences n'ont pu porter que sur ceux d'entre eux ne précipitant pas à l'état d'hydrate en solution alcaline. Dans tous les cas étudiés, la nature du cation n'a semblé exercer aucune influence sur l'action inhibitrice.

§ 70. Inhibiteurs constitués par des composés organiques. — Nous avons envisagé par la même méthode l'action inhibitrice exercée par différents composés organiques incolores (**).

En conservant les notations et les dispositions définies antérieurement, les courbes des figures 33, 34, 35 et 36 résument, en exemple, les résultats obtenus en utilisant comme inhibiteurs la résorcine et l'hydroquinone. Température des solutions : 15° C.

§ 71. — Les résultats obtenus avec tous les inhibiteurs que nous avons pu étudier permettent d'affirmer que, tout au moins pour des concentrations en inhibiteur ne dépassant pas une certaine limite, on peut poser comme précédemment (§ 68) :

$$\Phi = \Phi_0 e^{-(kc + hs)}.$$

Toutefois, pour certains des composés étudiés, le coefficient h de décroissance du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration en matière fluo-

(*) En ce qui concerne les sels d'argent étudiés par certains auteurs, les résultats publiés nous paraissent devoir être considérés comme incertains par suite de la formation possible d'hydrate d'argent.

(**) Les résultats se rapportent aux dérivés alcalins des composés introduits lorsque ceux-ci sont susceptibles de réagir sur la soude.

Les solutions alcalines des phénols et de leurs dérivés, très avides d'oxygène, se colorent rapidement en brun au contact de l'air. Les mesures concernant ces substances ont été faites rapidement, à l'abri de l'air, avec des réactifs préparés à partir d'eau privée d'air par ébullition. Les cuves du fluoromètre, hermétiquement closes, étaient entièrement remplies de liquide, le mélange ayant été préparé dans la cuve elle-même. Nous avons pu éviter ainsi tout accroissement sensible du coefficient d'absorption.

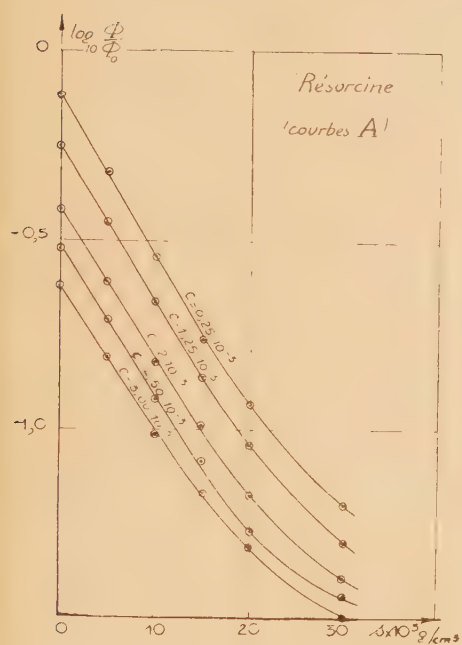


Fig. 33.

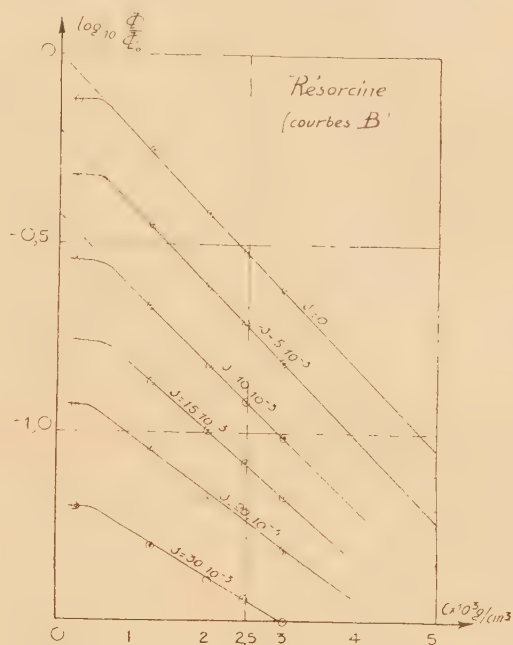


Fig. 34.

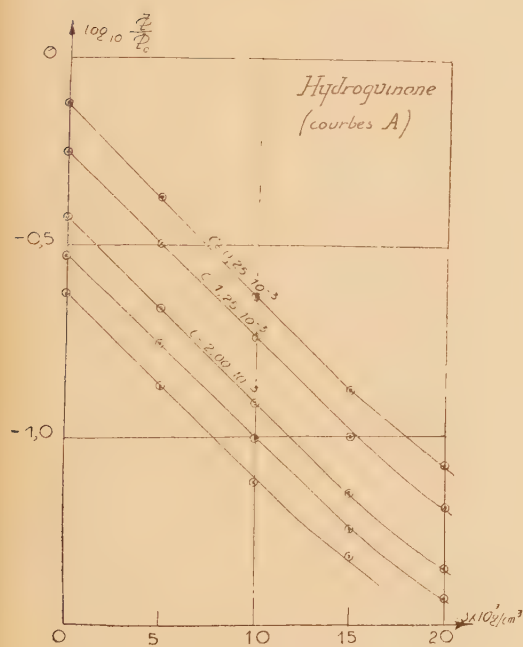


Fig. 35.

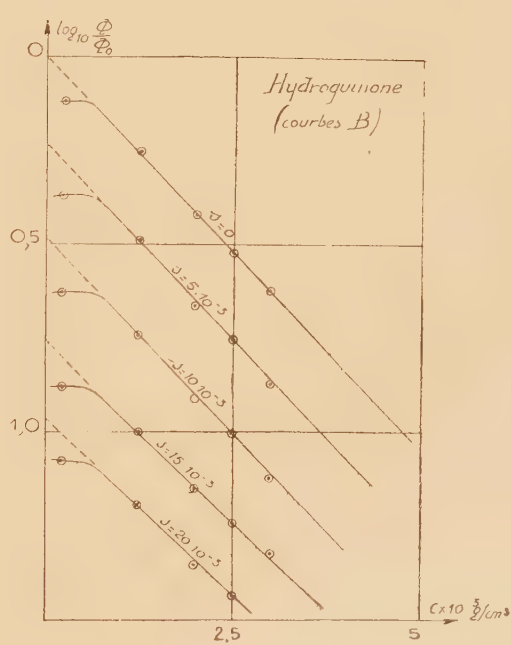


Fig. 36.

Jean Bouchard.

rescente n'est pas indépendant de la concentration de l'inhibiteur (*). En appelant k_0 le coefficient relatif à la solution dans l'eau, k le coefficient relatif à un solvant contenant l'inhibiteur sous la concentration s , on trouve que l'on a approximativement :

$$(4) \quad k = k_0 - \alpha s.$$

De même, le coefficient h relatif à la décroissance exponentielle du pouvoir fluorescent du mélange en fonction de la concentration s du composé organique est lui-même une fonction linéaire décroissante de la concentration c en uranina et l'on peut poser :

$$(5) \quad h = h_0 - \beta c.$$

Les graphiques des figures 33 et 34 représentant les courbes A et B obtenues avec la résorcine mettent en évidence les variations des coefficients k et h : les droites représentant $\log_{10} \frac{\Phi}{\Phi_0}$ en fonction de c pour $s = C^{te}$ ne sont pas parallèles, les coefficients angulaires diminuant un peu lorsque les concentrations augmentent. Il en est de même des droites obtenues en portant $\log_{10} \frac{\Phi}{\Phi_0}$ en fonction de s pour $c = C^{te}$. Les figures 37 et 38 représentent les valeurs de k en fonction de s et de h en fonction de c : les coefficients angulaires, des droites obtenues sont respectivement égaux à α et β .

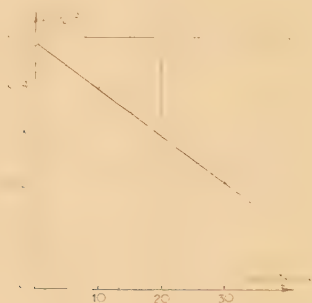


Fig. 37.

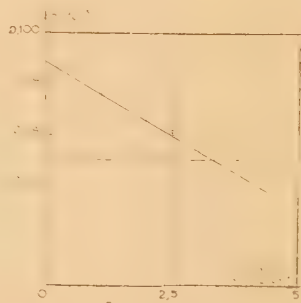


Fig. 38.

La diminution du coefficient k semble pouvoir être rattachée à la diminution du pouvoir inducteur spécifique du solvant due à la présence du composé organique dans la solution. Nous avons montré en effet (§ 40) que le coefficient k varie avec le pouvoir inducteur spécifique ε du solvant suivant une relation de la forme :

$$k = 1 + \frac{k_0}{k_0 B} \varepsilon_0 - \varepsilon.$$

(*) Cette action ne peut être confondue avec celle qu'exerce une forte concentration saline qui détermine au contraire un accroissement du coefficient d'affaiblissement k .

k_0 représentant la valeur du coefficient d'affaiblissement relative aux solutions aqueuses et ε_0 le pouvoir inducteur spécifique de l'eau.

Cette relation peut s'écrire, pour les valeurs de ε peu différentes de ε_0 ce qui est toujours le cas ici :

$$k = k_0[1 - k_0B(\varepsilon_0 - \varepsilon)].$$

Nous montrerons plus loin (§ 73) que le coefficient h diminue également lorsqu'on abaisse le pouvoir inducteur spécifique du solvant.

En désignant par α la somme des coefficients α et β

$$\alpha = \alpha + \beta,$$

l'expression du pouvoir fluorescent devient :

$$(6) \quad \Phi_s = \Phi_0 e^{-(k_0 c + h_0 s - \alpha c s)} = \Phi_0 e^{-h_0 s} \cdot e^{-(k_0 - \alpha s)c},$$

exprimant que le pouvoir fluorescent extrapolé :

$$\Psi_0 = \Phi_0 e^{-h_0 s},$$

diminue exponentiellement en fonction de la concentration s de l'inhibiteur.

Tous les inhibiteurs dont nous avons pu entreprendre l'étude ont fourni des résultats s'accordant avec l'expression précédente.

Le tableau 33 donne les valeurs de h_0 et de α relatives à quelques composés organiques.

TABLEAU 33

Inhibiteur	h_0	α	Inhibiteur	h_0	α
Paraphénylènediamine ...	0,302.10 ³	0	Crésol	0,105.10 ³	0
Paratoluidine	0,214.10 ³	0	Phénol.....	0,095.10 ³	0,014.10 ³
Aniline	0,188.10 ³	0,010.10 ⁶	Pyrogallol.....	0,094.10 ³	0
Acide tannique	0,186.10 ³	0	Résorcine.....	0,094.10 ³	0,016.10 ³
Orcine	0,139.10 ³	0	Hydrazine	0,087.10 ³	0,026.10 ³
Pyrocatéchine	0,122.10 ³	0,024.10 ⁶	Galacol.....	0,058.10 ³	0
Hydroquinone	0,111.10 ³	0	Naphtol	0,009.10 ³	0

On constate que les valeurs du coefficient α sont, en général, petites. D'ailleurs le coefficient h_0 qui intervient seul dans l'expression de la variation du pouvoir fluorescent extrapolé en fonction de la concentration de l'inhibiteur permet de caractériser et d'évaluer de manière précise le pouvoir inhibiteur de la substance introduite.

Les composés organiques les plus actifs, présentant les valeurs les plus élevées du coefficient h_0 , sont généralement considérés comme antioxygènes par MOUREU et DUFRAISSE.

Toutefois les composés suivants, bien qu'ayant été signalés comme antioxygènes vis-à-vis de certaines réactions sont caractérisés par des valeurs pratiquement nulles du coefficient h_0 .

TABLEAU 34

Composés organiques inactifs, $h_0 = 0$.

Lévulose	Mannose	Acétanilide
Saccharose	Erythrite	Diphénylamine
Glucose	Glycogène	Naphtylamine
Maltose	Urée	Dinaphtylamine
Mannite	Acétamide	Glycocolle
Galactose	Oxamide	Pyridine

En outre, l'étude des différents liquides que nous avons utilisés antérieurement comme solvants nous a déjà permis d'affirmer qu'aucun d'eux n'exerce d'influence inhibitrice vis-à-vis de la fluorescence de l'uranine.

§ 72. **Cas des alcaloïdes.** — A. BOUTARIC et T. JACQUINOT ont signalé antérieurement [6] que les alcaloïdes se comportaient comme le font les antioxygènes vis-à-vis de la réduction du bleu de méthylène par le tissu hépatique, et par certains tissus végétaux. Nous avons reconnu, en collaboration avec CH. ACHARD et A. BOUTARIC [1] que les alcaloïdes exercent une action inhibitrice à l'égard de la fluorescence de l'uranine.

Le tableau 35 donne les valeurs du coefficient h (*) relatives à différents alcaloïdes.

TABLEAU 35

Coefficient h caractérisant le pouvoir inhibiteur de différents alcaloïdes vis-à-vis de la fluorescence de l'uranine.

Azotate de pilocarpine	0,034.10 ³	Sulfate de stychine.....	0,019.10 ³
Sulfate de quinine	0,032.10 ³	Azotate d'aconitine	0,018.10 ³
Sulfate d'atropine.....	0,030.10 ³	Caféine	0,016.10 ³
Chlorhydrate de morphine	0,023.10 ³	Chlorhydrate d'acetyl-morphine.	0,012.10 ³
Chlorhydrate d'éthylmorphine....	0,022.10 ³	Bromhydrate d'homatropine	0,010.10 ³
Chlorhydrate de cocaïne	0,020.10 ³	Théobromine.....	0,010.10 ³

Dès leurs premières recherches sur les antioxygènes, Charles MOUREU et Charles DUFRAISSE ont signalé que la plupart des antithermiques sont des antioxygènes et « sans doute le sont-ils », écrivaient-ils, « parce qu'ils atténuent l'intensité des oxydations dans l'économie ». Et ils ajoutaient : « n'y aurait-il pas là la clé de l'action physiologique des antithermiques en général ? » D'une manière analogue, on peut se demander si la propriété antioxygène de la plupart des alcaloïdes, révélée notamment par l'action inhibitrice de ces substances à

(*) Pour ces expériences, nous avons opéré sur des solutions de concentration sensiblement constante en ions H^+ ($p_H = 7,6$ à $7,9$). Nous avons été ainsi conduit à éliminer de nos essais certains alcaloïdes qui modifiaient notablement la valeur de cette concentration.

l'égard de la fluorescence, ne permettrait pas d'expliquer, tout au moins en partie, l'action d'ailleurs si complexe qu'elles exercent dans l'économie.

II. — CAS DE L'URANINE DANS DIFFÉRENTS SOLVANTS.

Etudiant l'action inhibitrice de l'iodure de potassium sur les solutions d'uranine dans la glycérine pure, M^{lle} VITTE a trouvé que la décroissance du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration en iodure est beaucoup moins rapide qu'en solution aqueuse [20]. Ce fait est en bon accord avec les résultats qualitatifs de M. PRIVAULT [17]. Cet auteur a signalé que l'influence des inhibiteurs paraît considérablement réduite dans les solvants visqueux ainsi que dans les milieux peu ionisants. Un travail récent de WEBER et SAVIC conduit à des conclusions identiques [27].

Nous nous sommes proposé d'étudier comment varie, avec la nature du solvant, le coefficient h caractérisant l'activité d'un inhibiteur. La méthode utilisée est la même que pour les solutions dans l'eau (§ 66). Les solvants sont constitués par des solutions aqueuses contenant φ cm³ d'un autre liquide pour 1 cm³ de solution. Dans tous les cas la teneur en soude est $\frac{N}{10}$.

§ 73. Influence du pouvoir inducteur spécifique du solvant. — Les résultats obtenus montrent que les conclusions relatives à l'action des inhibiteurs sur les solutions d'uranine dans l'eau s'appliquent à tous les solvants étudiés. Les courbes que l'on peut tracer dans les conditions définies antérieurement (§ 66) permettent d'affirmer que, pour des concentrations en inhibiteur inférieures à une certaine valeur :

1) Le pouvoir fluorescent extrapolé est une fonction exponentielle décroissante de la concentration s en inhibiteur et on peut poser :

$$\Phi = \Phi_0 e^{-hs} \cdot e^{-kc} = \Phi_0 e^{-(kc + hs)},$$

k étant le coefficient d'affaiblissement relatif au solvant étudié et h une constante qui permet de caractériser le pouvoir inhibiteur de la substance introduite dans ce solvant.

2) Le coefficient h caractérisant l'activité de l'inhibiteur diminue toujours avec le pouvoir inducteur spécifique du solvant ainsi que permettent de le constater les résultats rassemblés dans le tableau 36 qui donne les valeurs de h pour quelques inhibiteurs étudiés à la température de 15° dans différents solvants de pouvoir inducteur spécifique ε .

TABLEAU 36

Coefficients h relatifs à quelques inhibiteurs de l'uranine dans différents solvants.

Solvant	$h \cdot 10^{-3}$					
	Eau	Alcool éthylique-eau				Acétone-eau
Inhibiteur	$\varepsilon = 81,1$	$\rho = 0,25$ $\varepsilon = 65,5$	$\rho = 0,50$ $\varepsilon = 49,2$	$\rho = 0,75$ $\varepsilon = 37,8$	$\rho = 0,95$ $\varepsilon = 25,6$	$\rho = 0,30$ $\varepsilon = 54,1$
CNSK.	0,058	0,039	0,026	0,021	0,018	0,031
IK.	0,053	0,032	0,022	0,017	0,014	0,025
Aniline.	0,188	0,150	0,125	0,117	0,110	0,128
Orcine.	0,139	—	0,117	—	0,107	—
Hydroquinone.	0,111	0,096	0,084	0,079	0,074	—
Gaïacol.	0,058	—	0,049	—	0,041	—

La diminution du coefficient h correlative de l'abaissement du pouvoir inducteur spécifique varie beaucoup avec la nature de l'inhibiteur.

§ 74. *Influence de la viscosité du milieu.* — Nous avons étudié dans les mêmes conditions la diminution du pouvoir fluorescent produite par l'addition de quantités croissantes d'inhibiteur à des solutions d'uranine dans la glycérine.

Le tableau 37 où sont consignées les valeurs du coefficient h relatives aux solutions dans l'eau et dans la glycérine résume les résultats obtenus.

TABLEAU 37

Coefficients h relatifs à quelques inhibiteurs de l'uranine en solution dans la glycérine.

Inhibiteur	h	
	Solution dans l'eau	Solution dans la glycérine
IK.	$0,053 \cdot 10^3$	$0,019 \cdot 10^3$
Aniline.	$0,188 \cdot 10^3$	$0,108 \cdot 10^3$
Hydroquinone.	$0,111 \cdot 10^3$	$0,078 \cdot 10^3$
Resorcin.	$0,091 \cdot 10^3$	$0,039 \cdot 10^3$

On constate que les valeurs du coefficient h correspondant aux solutions glycériques sont beaucoup plus faibles que celles obtenues pour les solutions dans l'eau. L'action inhibitrice est moins forte dans un milieu visqueux, probablement par suite du ralentissement de la diffusion nécessaire pour amener

au voisinage d'une molécule excitée une molécule inhibitrice, pendant la durée très courte de l'état excité.

Toutefois les résultats obtenus au paragraphe précédent ont montré que le coefficient h diminue quand on abaisse le pouvoir inducteur spécifique du solvant. Dans le cas des solutions glycériques, la valeur très faible du coefficient h ne paraît pas due uniquement à la viscosité importante du milieu. La diminution de h par rapport à la valeur que ce coefficient présente lorsqu'on prend l'eau comme solvant semble attribuable d'une part au pouvoir inducteur spécifique de la glycérine qui est plus faible que celui de l'eau et d'autre part à l'augmentation de la viscosité du milieu.

Dans le cas de l'iodure de potassium par exemple, si l'on trace la courbe représentant h en fonction de ε pour des solvants de faible viscosité, on trouve que l'on aurait pour $\varepsilon_1 = 54,5$ (pouvoir inducteur spécifique de la glycérine) : $h_1 = 0,041 \cdot 10^3$. La valeur fournie par les expériences effectuées sur les solutions dans la glycérine est : $h = 0,019 \cdot 10^3$. La différence $h_1 - h = 0,021 \cdot 10^3$ représente, en première approximation, la diminution du coefficient h attribuable à l'augmentation de viscosité entre la glycérine et l'eau.

Pour l'aniline, on obtient de même :

$$h_1 - h = 0,130 \cdot 10^3 - 0,108 \cdot 10^3 = 0,022 \cdot 10^3.$$

III. — EXAMEN DE QUELQUES SUBSTANCES FLUORESCENTES AUTRES QUE L'URANINE.

§ 75. — En utilisant différentes matières fluorescentes, nous nous sommes proposé d'étudier l'action inhibitrice de quelques-uns des corps que nous avons classés antérieurement par ordre d'activité à l'égard des solutions d'uranine d'après les valeurs du coefficient h intervenant dans la loi de décroissance du pouvoir fluorescent extrapolé en fonction de la concentration en inhibiteur. Cette étude a été faite sur des solutions d'éosine, de jaune d'acridine et de rhodamine B.

Nous avons constaté que la formule établie dans le cas de l'uranine pour représenter le pouvoir fluorescent d'une solution contenant la matière fluorescente sous la concentration c et l'inhibiteur incolore sous la concentration s :

$$\Phi = \Phi_0 e^{-(kc + hs)},$$

peut être étendue à ces matières colorantes.

Comme dans le cas de l'uranine, nous pourrions classer les inhibiteurs, par ordre d'activité, d'après les valeurs obtenues pour le coefficient h (*).

(*) Nous négligerons dans cette étude les variations d'ailleurs très faibles du coefficient h avec la concentration en matière fluorescente (§ 71).

§ 76. **Cas de l'éosine.** — Nous avons étudié l'action inhibitrice (*) de quelques composés sur la fluorescence de l'éosine en solution aqueuse contenant de la soude décinormale. Le tableau 38 résume les résultats obtenus et donne les valeurs des coefficients h relatifs à différents inhibiteurs.

TABLEAU 38

Coefficients h relatifs à quelques inhibiteurs des solutions d'éosine.

Inhibiteur	h	Inhibiteur	h
CNSK	$0,043.10^3$	Paraphénylènediamine	$0,195.10^3$
IK	$0,039.10^3$	Aniline	$0,140.10^3$
$S^{2O^3}Na^2$	$0,012.10^3$	Pyrocatechine	$0,090.10^3$
NO^2Na	$0,010.10^3$	Hydroquinone	$0,090.10^3$
		Résorcine.....	$0,071.10^3$
		Phénol.....	$0,068.10^3$
		Pyrogallol.....	$0,040.10^3$
		Hydrazine	$0,035.10^3$

En rapprochant ces résultats de ce qui a été trouvé pour l'uranine, on constate que les inhibiteurs étudiés se classent dans le même ordre. Les corps mentionnés dans les tableaux 32 et 34 n'exercent aucune action inhibitrice vis-à-vis de l'éosine.

§ 77. **Cas du jaune d'acridine.** — Une étude analogue faite sur des solutions de jaune d'acridine dans l'eau a permis de déterminer les coefficients h caractérisant l'activité de quelques inhibiteurs à l'égard des solutions de cette substance. Les résultats sont rapportés dans le tableau 39.

TABLEAU 39

Coefficients h relatifs à quelques inhibiteurs des solutions de jaune d'acridine.

Inhibiteur	h	Inhibiteur	h
CNSK	$0,120.10^3$	Paraphénylènediamine	$0,165.10^3$
BrK	$0,070.10^3$	Hydroquinone	$0,130.10^3$
$S^{2O^3}Na^2$	$0,065.10^3$	Pyrogallol.....	$0,082.10^3$
ClK	$0,030.10^3$	Pyrocatechine	$0,069.10^3$
NO^2Na	$0,025.10^3$	Résorcine.....	$0,060.10^3$
FK	$0,010.10^3$	Aniline	$0,025.10^3$
ClO^3K	0	Phénol.....	$0,020.10^3$
SO^3Na^2	0	Hydrazine	$0,015.10^3$
SO^4Na^2	0		

(*) Les expériences n'ont porté que sur des concentrations faibles d'inhibiteurs. Introduits sous une concentration dépassant une certaine valeur, ceux-ci provoquent une précipitation des granules colorants.

On constate que certains inhibiteurs de l'uranine et de l'éosine tels que le phénol, l'aniline, paraissent peu actifs vis-à-vis du jaune d'acridine. Au contraire, certains électrolytes qui n'exercent aucune influence sur le pouvoir fluorescent extrapolé de l'éosine et de l'uranine peuvent être considérés comme des inhibiteurs des solutions de jaune d'acridine.

§ 78. **Cas de la rhodamine B.** — Le tableau 40 donne pour différents inhibiteurs les valeurs du coefficient h déduites de mesures ayant porté sur des solutions de rhodamine B dans l'eau.

TABLEAU 40

Coefficients h relatifs à quelques inhibiteurs des solutions de rhodamine B ().*

Inhibiteur	h	Inhibiteur	h
IK	$0,080.10^3$	Paraphénylènediamine	$0,108.10^3$
CN ³ SK	$0,045.10^3$	Pyrocatéchine	$0,070.10^3$
BrK	$0,040.10^3$	Pyrogallol.....	$0,051.10^3$
S ² O ³ Na ²	$0,038.10^3$	Aniline	$0,038.10^3$
ClK	$0,020.10^3$	Hydrazine	$0,015.10^3$
NO ² Na	$0,015.10^3$		
FK	$0,008.10^3$		
CNK.....	0		
ClO ³ K.....	0		
NO ³ K	0		
SO ³ Na ²	0		

Comme pour le jaune d'acridine, un grand nombre d'électrolytes inactifs vis-à-vis des solutions d'uranine et d'éosine exercent une influence inhibitrice à l'égard de la rhodamine. Ces résultats semblent pouvoir être rattachés aux valeurs des coefficients p_H des solutions. On sait par exemple que les chlorures et les bromures sans action sur les solutions alcalines d'uranine et d'éosine agissent en milieu acide notamment sur les solutions des sels de quinine et d'uranyle. Les solutions de jaune d'acridine et de rhodamine sur lesquelles nous avons opéré présentaient des coefficients p_H compris entre 5,1 et 5,6 suivant la concentration en matière fluorescente.

Les substances organiques ont en général une activité beaucoup moins grande pour la rhodamine que pour l'uranine et l'éosine. Mais, pour les différentes matières fluorescentes examinées, les résultats obtenus montrent que les substances actives sont toutes des antixoygènes typiques.

§ 79. **Conclusion.** — 1) Etudiant l'action d'un grand nombre d'inhibiteurs incolores des solutions d'uranine, nous avons montré qu'un inhibiteur peut

(*) La résorcine, le phénol et l'hydroquinone provoquent, même sous des concentrations très faibles, des modifications du spectre d'absorption de la matière fluorescente dissoute.

être caractérisé du point de vue de son action sur la fluorescence par le coefficient h de la formule :

$$\phi_0 = \phi_0 e^{-hs},$$

traduisant la décroissance du pouvoir fluorescent extrapolé (pour $c = 0$) de la matière fluorescente en fonction de la concentration s en inhibiteur.

Le pouvoir fluorescent d'un mélange contenant la substance fluorescente sous la concentration c et l'inhibiteur sous la concentration s est fourni, pour des valeurs assez faibles de ces concentrations, par la relation :

$$\phi = \phi_0 e^{-(kc + hs)}.$$

2) L'activité des inhibiteurs varie beaucoup avec la nature du solvant. Le coefficient h représentant l'activité d'un inhibiteur dans un solvant donné diminue lorsque le pouvoir inducteur spécifique décroît. Etudiant l'action inhibitrice de quelques composés dans des solvants doués d'une grande viscosité, nous avons constaté, en tenant compte de la variation du pouvoir inducteur spécifique par rapport aux solutions dans l'eau, que le coefficient h diminue lorsque la viscosité augmente.

D'une manière générale, h varie toujours dans le même sens que le coefficient d'affaiblissement k relatif au solvant.

3) Généralisant les résultats de Francis PERRIN et M. PRIVAULT, nous avons reconnu que les inhibiteurs incolores les plus actifs sont tous des antioxygènes typiques. Mais de nombreux composés souvent signalés comme antioxygènes n'exercent aucune activité sur la fluorescence des solutions étudiées et sont caractérisés par des valeurs nulles du coefficient h .

De même que le caractère antioxygène d'une substance dépend de la réaction dans laquelle elle intervient, son caractère d'inhibiteur pour la fluorescence varie avec la nature du composé fluorescent sur lequel on la fait agir. Certains électrolytes inactifs vis-à-vis de l'uranine et de l'éosine se comportent comme des inhibiteurs à l'égard du jaune d'acridine et de la rhodamine B. Les composés antioxygènes organiques se classent d'une manière un peu différente suivant que l'on considère les valeurs des coefficients h relatifs à l'une ou l'autre des matières fluorescentes.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. ACHARD (Ch.), BOUTARIC (A.) et BOUCHARD (J.). — *C. R.*, t. **196**, p. 1757, 1933.
2. BANOV (A. W.). — *Zeit. f. Phys.*, t. **53**, p. 811, 1929.
3. BANOV (A. W.). — *Zeit. f. Phys.*, t. **64**, p. 121, 1930.
4. BANOV (A. W.). — *Zeit. f. Phys. Chem.*, t. A **163**, p. 172, 1933.
5. BANOV (A. W.). — *J. Chim. Phys. russe*, t. **5**, p. 46, 1934.

6. BOUTARIC (A.) et JACQUINOT (T.). — *Bulletin de l'Académie de Médecine*, t. 107 (n° 28), 1932.
7. BUCKINGHAM. — *Zeit. f. Phys. Chem.*, t. 14, p. 129, 1894.
8. CAUCHOIS (M^{lle} Y.). — *J. d. Chim. Phys.*, t. 27, p. 336, 1930.
9. DESHA (L. S.), SCHERRILL (R. E.) et HARRISON (L. M.). — *J. Amer. Soc.*, t. 48, p. 1493, 1926.
10. JETTE (E.) et WEST (W.). — *Proc. Roy. Soc.*, A 121, p. 299, 1928.
11. LEWSCHIN (W. L.). — *Zeit. f. Phys.*, t. 43, p. 230, 1927.
12. PERRIN (Francis). — *C. R.*, t. 174, p. 2254, 1924.
13. PERRIN (Francis). — *C. R.*, t. 184, p. 1121, 1927.
14. PERRIN (Francis). — *C. R.*, t. 192, p. 1727, 1931.
15. PERRIN (Jean). — *C. R.*, t. 184, p. 1097, 1927.
16. PINNOW. — *Zeit. f. Prak. Chem.*, t. 174, p. 265, 1902.
17. PRIVAULT (M.). — *C. R.*, t. 184, p. 1120, 1927.
18. SODERBORG (B.). — *Ann. d. Phys.*, t. 41, p. 381, 1913.
19. STOKES (G. G.). — *Phil. Transact.*, t. 142, p. 541, 1852.
20. VITTE (M^{lle} S.). — *J. d. Chim. Phys.*, t. 26, p. 276, 1929.
21. VLÈS (F.). — *Archives de Physique Biologique*, t. 6, p. 141, 1928.
22. VOLMAR (Y.). — *Bull. Soc. Chim. de France*, 4^e série, t. 42, p. 302, 1927. — VOLMAR et MATHIS.
— *Bull. Soc. Chim. de France*, t. 51, p. 144, 1932 et t. 53, p. 385, 1933.
23. WALTER (B.). — *Wied. Ann.*, t. 36, p. 518, 1889.
24. WAWILOW (S. J.). — *Zeit. f. Phys.*, t. 50, p. 52, 1928.
25. WAWILOW (S. J.). — *Zeit. f. Phys.*, t. 53, p. 665, 1929.
26. WEBER (K.). — *Zeit. f. Phys. Chem.*, B 15, p. 18, 1931.
27. WEBER (K.) et SAVIC (M. L.). — *Zeit. f. Phys. Chem.*, B 24, p. 68, 1934.
28. ZSCHEILE (F. P.), HOGNESS (T. R.) et YOUNG (T. F.). — *J. Phys. Chem.*, t. 38, p. 31, 1934.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans ce travail, nous nous sommes proposé d'étudier la fluorescence de quelques solutions colorantes du point de vue de la grandeur introduite par Jean PERRIN sous le nom de pouvoir fluorescent et de préciser les facteurs capables de la modifier.

1) A la suite de quelques considérations théoriques élémentaires relatives aux conditions expérimentales susceptibles d'intervenir dans la mesure du pouvoir fluorescent et en particulier dans l'emploi du fluorophotomètre de Francis PERRIN, nous avons pu interpréter quelques résultats obtenus antérieurement par les auteurs qui se sont occupés des mesures de pouvoir fluorescent et discuter les anomalies qu'ils avaient signalées.

Ces remarques nous ont permis de préciser la relation qui existe entre la loi de l'optimum et l'intensité de fluorescence d'une cuve dans différentes conditions d'observation et d'indiquer plusieurs méthodes de détermination du coefficient k intervenant dans la loi de Francis PERRIN :

$$\Phi = \Phi_0 e^{-kc},$$

qui traduit la décroissance du pouvoir fluorescent d'une solution en fonction de la concentration c en matière fluorescente (§§ 11-24).

Nous avons obtenu ce coefficient en observant d'une part la lumière réémise dans la direction du rayonnement excitateur, au moyen du fluoromètre de Francis PERRIN, d'autre part la lumière réémise latéralement à l'aide d'un photomètre que nous avons spécialement modifié pour ces mesures (§§ 25-29).

Les déterminations auxquelles nous avons procédé nous ont permis de confirmer d'une manière précise la loi de Francis PERRIN et d'étudier comment les coefficients Φ_0 et k dépendent des divers facteurs d'ordre physico-chimique pouvant caractériser la solution. Ces études ont été faites pour les solutions d'uranine, de jaune d'acridine et de diverses variétés de rhodamine.

2) Pour les solutions d'uranine, le coefficient d'affaiblissement k diminue lorsque croît la concentration en ions H^+ ; $\log_{10} k$ apparaît comme une fonction linéaire croissante du coefficient p_H pour des valeurs de ce coefficient comprises entre 6 et 12 et ce résultat s'interprète simplement par les lois ordinaires de la dissociation électrolytique (§§ 30-33).

3) Le pouvoir fluorescent extrapolé Φ_0 ne dépend pas d'une manière sensible de la nature du solvant ; au contraire le coefficient d'affaiblissement k en dépend d'une manière complexe. Pour des solvants de viscosités voisines,

l'inverse de k varie d'une manière très sensiblement linéaire en fonction du pouvoir inducteur spécifique (§§ 34-50).

En augmentant la viscosité par l'introduction, dans les solutions fluorescentes, de substances cristalloïdes, nous avons constaté, en tenant compte de la variation du pouvoir inducteur spécifique, que le coefficient k diminue lorsque la viscosité du milieu augmente et ce résultat s'accorde avec l'hypothèse rattachant la décroissance du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration à la vitesse de diffusion des molécules (§§ 51-56).

4) Sous l'influence d'une élévation de température, le pouvoir fluorescent extrapolé Φ_0 des rhodamines va en diminuant ; celui des autres matières fluorescentes étudiées n'éprouve pas de variation sensible. Quelle que soit la matière colorante, le coefficient k augmente avec la température pour les solvants de faible pouvoir inducteur spécifique (alcools, acétone, pyridine, etc.) et diminue pour l'eau. Dans ces conditions, on peut admettre que la diminution du pouvoir fluorescent est liée à la formation de molécules associées : l'étude de l'influence de la température sur la valeur du coefficient k apparaît comme susceptible de fournir des indications sur l'importance de l'association moléculaire (§§ 57-61).

5) Certains électrolytes ajoutés à la solution fluorescente ne modifient pas le pouvoir fluorescent extrapolé Φ_0 ; ils n'agissent sur le coefficient k que sous des doses massives entraînant une modification du spectre d'absorption de la matière fluorescente et leur influence semble devoir s'expliquer par un accroissement du degré d'association des molécules fluorescentes (§§ 62-64).

6) Au contraire, un certain nombre de substances, électrolytiques ou non, diminuent, même sous des doses faibles, le pouvoir fluorescent extrapolé Φ_0 . Ce sont les seules que l'on doive considérer comme des inhibiteurs incolores.

En étudiant l'action d'un grand nombre de ces inhibiteurs sur la fluorescence des solutions d'uranine, nous avons constaté que le pouvoir fluorescent extrapolé des solutions diminue suivant une loi exponentielle en fonction de la concentration de l'inhibiteur, le coefficient k conservant une valeur invariable. Le pouvoir fluorescent d'une solution contenant la matière fluorescente sous la concentration c et l'inhibiteur sous la concentration s s'exprime par la formule :

$$\Phi = \Phi_0 e^{-(kc + hs)}.$$

Le coefficient h permet de caractériser l'activité d'un inhibiteur (§§ 65-72).

Cette activité varie beaucoup avec la nature du solvant. Pour une substance fluorescente donnée associée à divers solvants, le coefficient h représentant l'activité d'un inhibiteur dans un solvant donné varie toujours dans le même sens que le coefficient d'affaiblissement k relatif à ce solvant (§§ 73-74).

Généralisant les résultats de Francis PERRIN et M. PRIVAULT, nous avons reconnu que les inhibiteurs incolores les plus actifs, présentant les valeurs les plus élevées du coefficient h sont tous des antioxygènes typiques. Mais de nombreux composés souvent signalés comme antioxygènes n'exercent aucune ac-

tivité sur la fluorescence et sont caractérisés par des valeurs pratiquement nulles du coefficient k .

De même que le caractère antioxygène d'une substance dépend de la réaction dans laquelle elle intervient, son caractère d'inhibiteur pour la fluorescence peut varier avec la matière fluorescente sur laquelle on le fait agir.

Ainsi certains corps qui sont inactifs à l'égard de l'uranine se comportent comme des inhibiteurs pour d'autres matières fluorescentes. Souvent le caractère inhibiteur s'accroît pour les solutions de matières fluorescentes présentant une réaction acide. C'est ainsi que la plupart des électrolytes se comportent comme des inhibiteurs pour les solutions de rhodamine B et de jaune d'acridine. Ce résultat s'accorde avec l'hypothèse suivant laquelle l'inhibition de la fluorescence résulterait de chocs de seconde espèce entre les molécules excitées et les électrons peu liés du composé antioxygène. L'énergie nécessaire pour arracher un électron à une telle molécule étant d'autant plus faible que l'acidité de la solution est plus grande, on comprend que certains ions, tels Cl^- , puissent agir en milieu acide mais non en milieu alcalin (§§ 75-78).

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
Index bibliographique	10

PREMIÈRE PARTIE

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES RELATIVES AU POUVOIR FLUORESCENT

CHAPITRE I. — Définition et mesure du pouvoir fluorescent.....	15
CHAPITRE II. — Variation du pouvoir fluorescent avec la concentration de la matière fluorescente. Optimum de fluorescence. Considérations théoriques.....	21
Index bibliographique	30

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU POUVOIR FLUORESCENT EN FONCTION DE LA CONCENTRATION

CHAPITRE I. — Etude expérimentale du pouvoir fluorescent en fonction de la concen- tration en matière fluorescente. Cas de la fluorescéine.....	33
CHAPITRE II. — Influence de la concentration en ions H^+	40
Index bibliographique.....	46

TROISIÈME PARTIE

INFLUENCE DU POUVOIR INDUCTEUR SPÉCIFIQUE SUR LE POUVOIR FLUORESCENT]

CHAPITRE I. — Influence du pouvoir inducteur spécifique du solvant sur la décroissance du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration en matière fluorescente. Cas de l'uranine	47
CHAPITRE II. — Cas de quelques matières fluorescentes autres que l'uranine.....	58
Index bibliographique.....	70

QUATRIÈME PARTIE

INFLUENCE DE LA VISCOSITÉ ET DE LA TEMPÉRATURE SUR LE POUVOIR FLUORESCENT

CHAPITRE I. — Influence de la viscosité sur le pouvoir fluorescent.....	71
CHAPITRE II. — Influence de la température sur le pouvoir fluorescent.....	80
Index bibliographique	85

CINQUIÈME PARTIE

**INFLUENCE EXERCÉE PAR LA PRÉSENCE DE SUBSTANCES ÉTRANGÈRES
SUR LE POUVOIR FLUORESCENT**

CHAPITRE I. — Influence exercée par la présence d'électrolytes en solution concentrée sur la décroissance du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration en matière fluorescente	87
CHAPITRE II. — Etude quantitative des inhibiteurs incolores de la fluorescence.....	91
I. — Cas de l'uranine en solution aqueuse.....	93
II. — Cas de l'uranine dans différents solvants	101
III. — Examen de quelques substances fluorescentes autres que l'uranine....	103
Index bibliographique	105
RÉSUMÉ et CONCLUSIONS.....	109

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES RADICAUX LIBRES

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 7 Juin 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris.

S. CHARLÉTY.

IMPRIMERIE DES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE, Paris-Saint-Amand. — 13-8-1935
